



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

# **Modelado de un reactor de lecho fijo para la obtención de acroleína a partir de glicerina**

**Maestría en Ingeniería de Procesos**

Presenta:

**Sofía Hernández Ramírez**

Director de Tesis:

**Dr. José Luis Contreras Larios**

Departamento de Energía, UAM-A

Co-director de Tesis:

**M.C. Israel Pala Rosas**

ESIQIE, IPN

México, Ciudad de México a 11 de Marzo de 2018



*Dedico este trabajo a mi amado esposo, por su apoyo, comprensión, paciencia y el ánimo que me brinda día con día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales.*

*A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy.*

## AGRADECIMIENTOS

Dr. José Luis Contreras Larios	Por la orientación y ayuda que me brindo para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender mucho más que lo estudiado en el proyecto.
M.C. Israel Pala Rosas	Por su apoyo, paciencia, críticas, sugerencias en la parte experimental y sobre todo por su amistad.
Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limon	Por su ayuda y consejos en la metodología numérica.
Dra. Elizabeth Rojas García	Por su amistad y apoyo en la realización de las caracterizaciones del catalizador.
Dr. Ricardo López Medina	Por su apoyo y orientación en las caracterizaciones del catalizador.
Dr. Miguel Ángel Vaca Hernández	Por su apoyo, enseñanzas y orientación en la instalación del software.
Dr. Héctor Fernando Puebla Núñez	Por su apoyo como coordinador durante mi estancia en este posgrado.
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología	Por el apoyo financiero otorgado para la realización del posgrado.

## CONTENIDO

Resumen .....	iii
Índice de Figuras .....	iv
Índice de Tablas .....	v
Nomenclatura .....	vi
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....	8
1.1 Antecedentes .....	8
1.1.1 Glicerina .....	8
1.1.2 Acroleína .....	10
1.1.3 Proceso de deshidratación de glicerina a acroleína .....	10
1.2 Justificación .....	12
1.3 Hipótesis .....	13
1.4 Objetivos .....	13
1.4.1 Objetivo general .....	13
1.4.2 Objetivos específicos .....	13
1.5 Descripción del contenido de tesis .....	14
CAPÍTULO 2 Marco teórico .....	15
2.1 Zeolitas .....	15
2.1.1 Estructura y propiedades .....	16
2.1.2 Acidez de las zeolitas .....	18
2.1.3 Selectividad catalítica de las zeolitas .....	19
2.1.4 Zeolitas soportadas .....	21
2.1.5 Zeolita de tipo Y .....	22
2.2 Zeolitas para la deshidratación de glicerina .....	24
CAPÍTULO 3 Modelado en estado estacionario de un reactor de lecho fijo .....	25
3.1 Modelo cinético .....	25
3.2 Balance de materia bidimensional .....	27
3.3 Balance de energía bidimensional .....	31

3.4 Propiedades de transporte.....	33
3.4.1 Coeficiente de difusión efectivo ( $D_{eff}$ ) .....	33
3.4.2 Conductividad térmica efectiva ( $k_e$ ) .....	39
3.5 Modelado y simulación de COMSOL .....	40
3.5.1 Método de elemento finito .....	40
CAPÍTULO 4 Metodología.....	42
4.1 Preparación del catalizador.....	42
4.2 Técnicas de caracterización del catalizador Pd/Zeolita-Y-La .....	43
4.3 Evaluación del catalizador Pd/Zeolita-Y-La en Reactor Diferencial.....	44
4.3.1 Diseño de experimentos.....	44
4.4 Evaluación de la conversión y temperatura en Reactor Integral.....	45
4.4.1 Diseño de experimentos.....	46
4.5 Metodología numérica.....	47
4.5.1 Generación de geometría del modelo .....	47
4.5.2 Mallado del dominio computacional .....	48
4.5.3 Resolución de ecuaciones.....	49
CAPÍTULO 5 Resultados y discusión .....	52
5.1 Caracterización del catalizador Pd/Zeolita-Y-La .....	52
5.1.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	52
5.1.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	53
5.1.3 Espectroscopia Raman .....	54
5.2 Modelo cinético de la deshidratación de glicerina.....	54
5.3 Modelo bidimensional de la deshidratación de glicerina.....	59
5.4 Comparación de los perfiles de conversión y temperatura experimentales y calculados por el modelo .....	61
CAPÍTULO 6 Conclusiones .....	62
Bibliografía.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## Resumen

La producción de acroleína se llevó a cabo por deshidratación de glicerina utilizando un catalizador de Pd Paladio soportado en zeolita Y con La Lantano. Se realizaron una serie de experimentos en un reactor diferencial a diferentes temperaturas de reacción y de concentración de glicerina en la alimentación para validar la ecuación de velocidad de reacción de acuerdo con el modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Se determinaron las constantes de velocidad de reacción y se confirmó que la cinética de reacción de deshidratación de glicerina a acroleína es de primer orden, así como la energía de activación y el factor de pre exponencial, basado en la ecuación de Arrhenius.

Utilizando los datos anteriores, se desarrolló un modelo bidimensional que permite calcular los perfiles de conversión y temperatura en cualquier punto de un reactor de lecho empacado, siendo las ecuaciones parciales de balance de energía y masa en estado estacionario las que rigen el modelado del reactor de lecho fijo. Estas ecuaciones se resolvieron por el método de elemento finito utilizando COMSOL Multiphysics 5.2a.

La mayor aportación de este estudio consiste en la determinación experimental de la ecuación de velocidad de reacción y su aplicación a la construcción del modelo de balance de masa y energía para determinar los perfiles de conversión y temperatura, axial y radialmente.

Gracias al modelo se puede predecir que a 13 cm de longitud se puede obtener un 100% de conversión a temperaturas cercanas a los 320 °C y 325 °C. El perfil de conversión de la glicerina es parabólico siendo mayor en las paredes del reactor donde se encuentra la fuente de calor ya que es un producto de una reacción endotérmica.

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> Distribución de las aplicaciones de la glicerina (Vila, 2012).	9
<b>Figura 1.2</b> Esquema de reacción para la deshidratación de glicerina (Pala <i>et al.</i> , 2017).	11
<b>Figura 1.3</b> Número de publicaciones relacionadas con la deshidratación de glicerina a acroleína (Talebian <i>et al.</i> , 2015).	11
<b>Figura 2.1</b> Esquema de la estructura tetraédrica de las zeolitas (Hernández, 2014).	16
<b>Figura 2.2</b> Etapas de intercambio iónico para la generación de acidez de Brønsted y su deshidratación para la generación de acidez de Lewis (Moreno <i>et al.</i> , 2009).	18
<b>Figura 2.3</b> Selectividad del reactivo.	20
<b>Figura 2.4</b> Selectividad del producto.	20
<b>Figura 2.5</b> Selectividad restringida del estado de transición.	20
<b>Figura 2.6</b> La estructura de la estructura de la zeolita Y (Sherhan, 2011).	23
<b>Figura 3.1</b> Elemento anular en un reactor catalítico de lecho fijo (Smith, 1991).	28
<b>Figura 3.2</b> Granulo catalítico con un sistema de porosos bidispersos (Martínez, 2016).	38
<b>Figura 3.3</b> Discretización del dominio con diferentes elementos finitos	41
<b>Figura 4.1</b> Catalizador de Pd/Zeolita-Y-La en forma de pellets	42
<b>Figura 4.2</b> Sistema de reacción para evaluación catalítica.	44
<b>Figura 4.3</b> Sistema de reacción integral	45
<b>Figura 4.4</b> Diseño del reactor de lecho fijo (Martínez, 2016).	46
<b>Figura 4.5</b> Reactor tubular en el plano r-z.	47
<b>Figura 4.6</b> Representación del reactor.	48
<b>Figura 4.7</b> Mallado del reactor	49
<b>Figura 5.1</b> Isoterma de adsorción de la Zeolita Y.	52
<b>Figura 5.2</b> Isoterma de adsorción del catalizador Pd/Zeolita-Y-La.	53
<b>Figura 5.3</b> Patrones XRD: a) Zeolita Y y b) catalizador Pd/Zeolita-Y-La.	53
<b>Figura 5.4</b> Efecto de la relación W/F sobre la conversión a diversas temperaturas.	55
<b>Figura 5.5 (a-d)</b> Relación lineal entre la velocidad de reacción ( $r_A$ ) y $\log((1 - X_A)/(1 + \delta_A X_A + \kappa))$ a diferentes temperaturas de reacción: a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C y d) 325°C.	57
<b>Figura 5.6</b> Grafica de Arrhenius para determinar la energía de activación.	58
<b>Figura 5.7 (a-b)</b> Variación de la conversión respecto a la posición del reactor: a) 300°C y 325°C.	59
<b>Figura 5.8 (a-b)</b> Variación de la temperatura respecto a la posición del reactor: a) 300°C y b) 325°C.	60

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1</b> Principales propiedades fisicoquímicas de la glicerina (Vila, 2012).....	9
<b>Tabla 1.2</b> Propiedades físicas de la acroleína (García <i>et al.</i> , 2014). ....	10
<b>Tabla 4.1</b> Métodos para la caracterización de la zeolita Y antes y después del intercambio iónico .....	43
<b>Tabla 4.1</b> Conversión y selectividad de la deshidratación de glicerina en reactor integral. ....	46
<b>Tabla 5.1</b> Características superficiales del catalizador .....	53
<b>Tabla 5.2</b> Ecuación de velocidad de reacción a diferentes temperaturas .....	55
<b>Tabla 5.3</b> Ordenes de reacción y constante cinética .....	57
<b>Tabla 5.4</b> Energía de Activación y factor de frecuencia .....	58



## Nomenclatura

$\text{\AA}$	Angstroms
$A$	Área transversal, $m^2$
$C_i$	Concentración del componente $i$ , $\text{mol}/m^3$
$C_0$	Concentración en una corriente de alimentación
$C_p$	Capacidad calorífica molar o calor específico a presión constante, $\text{energía}/(\text{temperatura})(\text{mol o por unidad de masa})$
$\bar{D}$	Coeficiente de difusión en poros, $(\text{longitud})^2/\text{tiempo}$
$D_{AB}$	Difusividad global de $A$ o $B$ en un sistema binario, $(\text{longitud})^2/\text{tiempo}$
$D_k$	Difusividad de Knudsen, $(\text{longitud})^2/\text{tiempo}$
$D_e$	Difusividad efectiva (basada en el área total de poros para el área no porosa), $(\text{longitud})^2/\text{tiempo}$
$F$	Flujo molar, $\text{masa o moles tiempo}$
$G$	Velocidad superficial de alimentación, $\text{masa}/(\text{área})(\text{tiempo})$
$\Delta G^\circ$	Cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción
$\Delta H$	Cambio de entalpía de una reacción, $J/\text{mol}$
$\Delta H^\circ$	Cambio en la entalpía estándar de reacción
$U$	Coeficiente global de transferencia de calor
$k$	Constante de velocidad de la reacción
$K_e$	Conductividad térmica efectiva, $\text{energía}/(\text{tiempo})(\text{longitud})(\text{temperatura})$
$K_G$	Conductividad térmica de la fase de fluido global, $\text{energía}/(\text{tiempo})(\text{longitud})(\text{temperatura})$
$K_s$	Conductividad térmica de la fase sólida, $\text{energía}/(\text{tiempo})(\text{longitud})(\text{temperatura})$

$L$	Longitud, $m$
$n$	Número de moles
$P$	Presión, $atm$
$M$	Peso molecular (W), $g/mol$
$r$	Radio, Coordenada radial, <i>Adimensional</i>
$r_p$	Velocidad total de desaparición del reactante por unidad de masa del catalizador, $moles/(masa\ de\ catalizador)(tiempo)$
$\%p/p$	Por ciento en peso
$p/p^\circ$	Relative pressure
$T$	Temperatura absoluta
$t$	Tiempo, $s$
$u$	Velocidad superficial, $longitud/tiempo$
$V$	Volumen, $m^3$
$v$	Velocidad, $longitud/tiempo$
$W$	Peso del catalizador, $g$
$x$	Conversión, <i>Adimensional</i>
$y_A$	Fracción molar de reactivo limitante, <i>Adimensional</i>
$z$	Coordenada axial, <i>Adimensional</i>
$\varepsilon$	Fracción de espacios vacíos, <i>Adimensional</i>
$\varepsilon_s$	Fracción de sólidos
$\rho$	Densidad, $kg/m^3$
$\sigma_{AB}$	Longitud característica, $\text{\AA}$

$k$	Constante de Boltzmann, $1.3805 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
$\rho_B$	Densidad de lecho catalítico, <i>masa/volumen</i>
$\theta$	Coordenada angular
$\delta$	Factor de expansión
$\kappa$	Porción de partida del disolvente
$\nabla$	Operador Nabla
$\nabla^2$	Operador Laplaciano
$\Omega_D$	Integral de colisión, <i>Adimensional</i>

### *Subíndices*

M	Microporo
ij	Sistema binario
$\mu$	Microporo
in	Entrada
out	Salida

# Modelado de un reactor de lecho fijo para la obtención de acroleína a partir de glicerina

## CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

La demanda de aplicaciones de combustibles fósiles en diversos sectores de la vida humana ha aumentado significativamente durante las últimas décadas. Según estudios recientes, el número de vehículos en todo el mundo aumentará dramáticamente de 1 a 1.6 mil millones para el 2030 (Talebian *et al.*, 2015).

La gran demanda y las preocupaciones ambientales causadas por la utilización de combustibles fósiles estimulan el suministro de combustibles renovables y sostenibles como el biodiesel. En consecuencia, el desarrollo y la utilización comercial de biodiesel ha mejorado significativamente durante los últimos 3 años. Por ejemplo, la producción de biodiesel se sometió a tasas de expansión rápida anuales de 28 % y de 50 % en Europa y los Estados Unidos, respectivamente. Sin embargo, el fuerte aumento de producción de biodiesel ha llevado a la abundancia y al bajo valor del precio de la glicerina como el principal subproducto de la fabricación del biodiesel por transesterificación del proceso (Talebian *et al.*, 2015).

#### 1.1.1 Glicerina

El propanotriol, glicerina o glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) es un líquido viscoso, incoloro, inodoro, higroscópico y de sabor dulce y no es tóxico. Puede ser disuelto en agua o alcohol, pero no es soluble en éter o diclorometano. Es un compuesto muy abundante en la naturaleza ya que es el componente estructural de muchos lípidos (Pico, 2014).

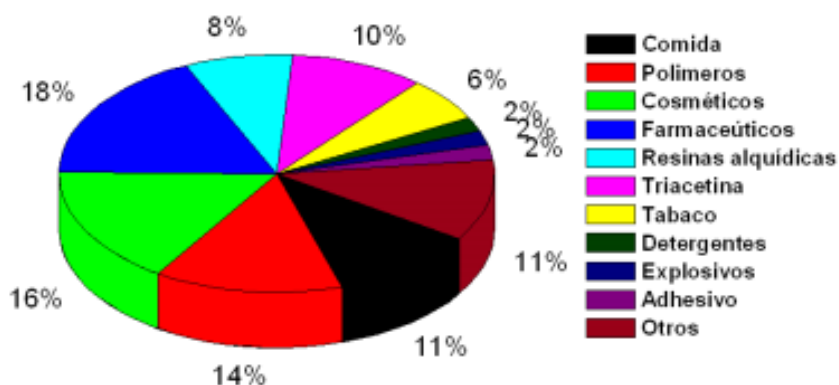
Se presenta en forma de líquido a una temperatura ambiente de 25 °C y es higroscópico e inodoro. Posee un coeficiente de viscosidad alto y tiene un sabor dulce como otros polialcoholes (Pico, 2014).

En la Tabla 1.1 se muestran sus propiedades fisicoquímicas principales.

**Tabla 1.1** Principales propiedades fisicoquímicas de la glicerina (Vila, 2012).

Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$
Peso molecular	92.09 g/mol
Solubilidad (pH 1-10, 25 °C)	715 g/L
Presión de vapor (25 °C)	$3.1 \times 10^{-7}$ atm
Densidad (20 °C, 1 atm)	1.297 g/cm <sup>3</sup>
Volumen molar (20 °C, 1 atm)	70.9 cm <sup>3</sup> /mol
Temperatura de ebullición (1 atm)	290 °C
Entalpía de vaporización (1 atm)	61.42 kJ/mol
Punto Flash (1 atm)	160
Viscosidad (20 °C)	1.41 Pa·s

Gracias a sus extraordinarias propiedades, la glicerina presenta numerosas aplicaciones de uso directo, en la Figura 1.1 se muestran las principales aplicaciones de la glicerina en el mercado convencional (Vila, 2012).



**Figura 1.1** Distribución de las aplicaciones de la glicerina (Vila, 2012).

Uno de los principales productos químicos que se pueden producir a partir de la deshidratación de glicerina es la acroleína en presencia de un catalizador ácido (Talebian *et al.*, 2015).

### 1.1.2 Acroleína

La acroleína (2-propenal) es el aldehído insaturado más simple, el cual posee numerosas aplicaciones industriales, entre las que destacan ser intermedio en la síntesis del poliacrilato sódico, como absorbente, y su empleo en la síntesis de metionina, utilizado como suplemento alimenticio en la alimentación animal (Cecilia *et al.*, 2013). En la Tabla 1.2 se muestran las principales propiedades físicas de la acroleína.

**Tabla 1.2** Propiedades físicas de la acroleína (García *et al.*, 2014).

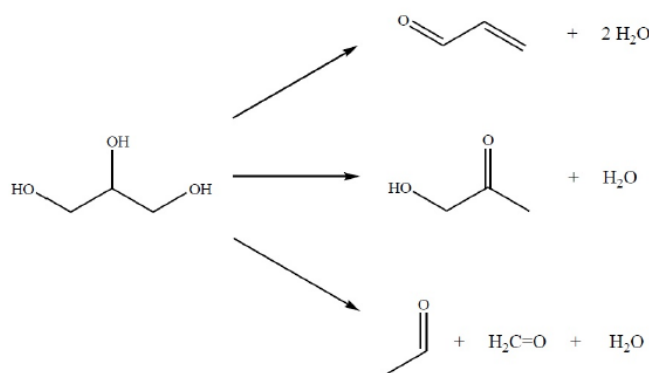
Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O
Densidad	0.8427 kg/m <sup>3</sup>
Temperatura de fusión	-87 °C (186 K)
Temperatura de ebullición	52.5 °C (326 K)

El método habitual de obtención de acroleína es empleando propeno como materia prima, donde éste se oxida en presencia de un catalizador de óxidos metálicos a temperaturas elevadas de 300 °C (Pico, 2014). Debido a la disminución de los recursos petroquímicos, los recursos renovables se están haciendo más competitivos. Por lo tanto, la síntesis de acroleína a partir de recursos renovables tales como glicerina es un proceso más atractivo para el futuro (Cecilia *et al.*, 2013).

### 1.1.3 Proceso de deshidratación de glicerina a acroleína

Las reacciones de deshidratación de glicerina a acroleína y otros productos como el aldol, metanal y etanal se muestran en la Figura 1.2 y se conoce desde el siglo XIX. La síntesis de la acroleína es una reacción endotérmica con una entalpía estándar de 19.8 kJ/ mol para un procedimiento en fase gas. Típicamente, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 260 a 350 °C, usando glicerina en solución acuosa como materia prima (Alhanash *et al.*, 2010).

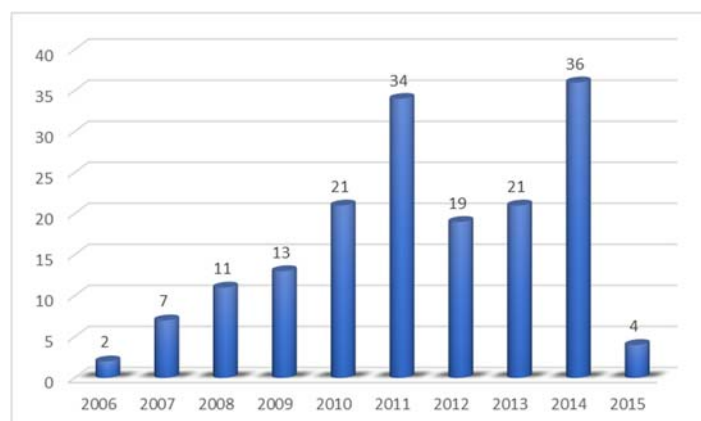
Varios tipos de catalizadores ácidos, tales como zeolitas, heteropoliácidos (HPA) y óxidos metálicos (ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub>), se han empleado en la deshidratación de glicerina a acroleína. La eficacia del catalizador en la síntesis de la acroleína se mejora con el aumento de la acidez del catalizador (Talebian *et al.*, 2015).



**Figura 1.2** Esquema de reacción para la deshidratación de glicerina (Pala *et al.*, 2017).

La actividad catalítica es una función de las propiedades ácidas del sólido y también del tamaño de poro. En términos de acidez, se ha establecido razonablemente que sitios ácidos Brønsted de fuerza débil-moderada catalizan la producción de acroleína, mientras que con los sitios de ácidos tipo Lewis aumenta la selectividad a la hidroxiacetona (Dalla *et al.*, 2014).

La figura 1.3 muestra el número de artículos de investigación publicados en la reacción de "deshidratación de glicerina a acroleína" durante la última década. Sin embargo, no hay estudios en la literatura sobre la optimización y la determinación de parámetros cinéticos de deshidratación de glicerina en fase gaseosa a la acroleína (Talebian *et al.*, 2015).



**Figura 1.3** Número de publicaciones relacionadas con la deshidratación de glicerina a acroleína (Talebian *et al.*, 2015).

Un problema común y crítico asociado con los catalizadores antes mencionados es su rápida desactivación, de acuerdo con estudios anteriores, que tratan de aclarar las causas de desactivación, la naturaleza de los compuestos carbonosos acumulados que se pueden formar por reacciones secuenciales de cualquiera de los reactivos o del producto, son temas que deben ser resueltos (Hongseok *et al.*, 2015).

## 1.2 Justificación

Como ha sido evidente durante las últimas décadas las preocupaciones con respecto al agotamiento de los combustibles fósiles y los problemas ambientales continúan creciendo y se han hecho grandes esfuerzos para desarrollar procesos basados en petroquímicos convencionales alternativos. Por lo que se estimulan estudios de suministro de combustibles renovables y sostenibles como el biodiesel (Hongseok *et al.*, 2015).

Convencionalmente, la acroleína se produce a partir de la base selectiva de petróleo, por oxidación de propileno. Sin embargo, la gran disminución de recursos petroquímicos y la demanda de ácido acrílico dentro del sector industrial proporcionan una fuerte motivación para desarrollar procesos alternativos de recursos renovables tales como la glicerina por su bajo costo en el mercado.

Un número de estudios se han centrado en el diseño y desarrollo de catalizadores ácidos eficaces para la deshidratación de glicerina, tales como ácidos sólidos, heteropoliácidos (HPA), zeolitas, óxidos metálicos mixtos, fosfatos y pirofosfatos. Sin embargo, en este campo de estudio no existe mucha información acerca de los parámetros cinéticos y un modelo que pueda describir el comportamiento de la reacción.

En este trabajo se realizarán evaluaciones experimentales dentro de un reactor diferencial para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de deshidratación de glicerina y se determinarán las condiciones apropiadas para realizar un modelo bidimensional que permita calcular los perfiles de conversión y temperatura en cualquier punto del reactor de lecho empacado, utilizando como catalizador Pd-La soportado en zeolita Y.



### 1.3 Hipótesis

Es posible obtener acroleína a partir de glicerina, utilizando un catalizador de Pd/Zeolita-Y-La y describir los perfiles de conversión y temperatura a lo largo del reactor de lecho empacado por medio de un modelo bidimensional.

### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo general

Evaluar los perfiles de conversión y temperatura en un reactor catalítico de lecho empacado con un catalizador de Pd/Zeolita-Y-La, utilizando un modelo bidimensional en la reacción de deshidratación de glicerina a acroleína,

#### 1.4.2 Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar el catalizador Pd/Zeolita-Y-La por el método de impregnación para estudios en reactor diferencial e integral
- Adaptar una instalación de micro actividad para la reacción de deshidratación de glicerina.
- Determinar el efecto de la concentración de glicerina en agua sobre la conversión y selectividad para validar la ecuación cinética.
- Obtener los perfiles de conversión y temperatura en un reactor empacado, con 30 g de catalizador en gránulos de 1/8 pulg de diámetro
- Calcular los perfiles de conversión y temperatura del reactor, utilizando un modelo bidimensional.
- Comparar los perfiles de conversión y temperatura experimentales y calculados por el modelo

## **1.5 Descripción del contenido de tesis**

El trabajo realizado en esta tesis se ha organizado en 6 capítulos cuyo contenido se describe brevemente a continuación:

En el capítulo 2 se aborda una revisión de la literatura científica sobre la estructura y propiedades de las zeolitas, así como los trabajos donde se ha empleado el uso de ellas para el proceso de deshidratación de glicerina. En el capítulo 3 el modelo cinético que se utilizó para validar la ecuación de velocidad de reacción, así como las ecuaciones de masa y energía que rigen el modelo del reactor para realizar las simulaciones en COMSOL, y las propiedades de transporte. En el capítulo 4 se describe la metodología que se siguió para realizar el proceso experimental en el reactor diferencial, desde la preparación del catalizador hasta la evaluación de este; la evaluación de la conversión y temperatura en el reactor integral y la metodología seguida para simulación del reactor de lecho fijo. En el capítulo 5 se presentan los resultados experimentales y numérico, así como la discusión de estos. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones más relevantes del presente trabajo.

## CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, los poros que lo constituyen. Los materiales porosos se clasifican según la IUPAC, en función del tamaño de poro, de la siguiente manera (Esquivel, 2011):

- Materiales microporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro inferior a 20 Å
- Materiales mesoporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å
- Materiales macroporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro superior a 500 Å

### 2.1 Zeolitas

El término zeolita fue adoptado en 1756 por el mineralogo suizo Axel Fredrik Cronsted, dándoles este nombre de origen griego que en español significa “piedras hirviendo”: el término hace referencia a la producción de vapor de agua cuando la roca se calienta (Hernández, 2014).

En 1930, Taylor y Pauling determinaron la estructura cristalina de las zeolitas y mostraron evidencia de la presencia de cavidades en estas estructuras; poco después en 1932 Mc Bain estableció el término "molecular sieve" para describir los materiales sólidos porosos, y la capacidad de la estructura de la zeolita de actuar como tamices a escala molecular (Sherhan, 2011).

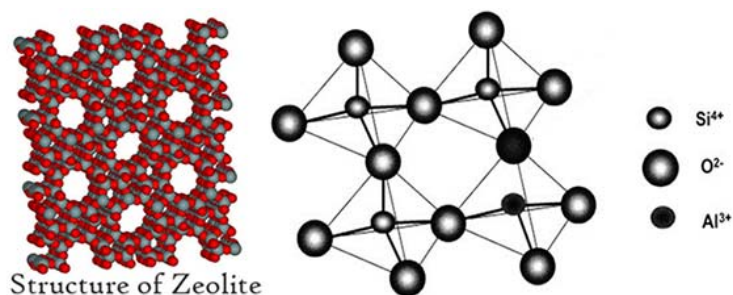
Hoy, el término zeolita es usado para denotar aluminosilicatos cristalinos microporosos (poros de menos de 2 nm de diámetro) de origen natural o sintético, con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.) y pueden retener moléculas huésped removibles y reemplazables. La fórmula general de la composición de una zeolita es (Castellar *et al.*, 2014):

$$M_{x/n} \left[ \left( \text{AlO}_2 \right)_x \left( \text{SiO}_2 \right)_y \right] \cdot m\text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$$

Donde M es un catión de valencia  $n$ ,  $x$  es el número de átomos de aluminio,  $y$  es el número de átomos de silicio y  $m$  es el número de moléculas de agua.

### 2.1.1 Estructura y propiedades

Estructuralmente, las zeolitas son complejas y pueden considerarse polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional de tetraedros (T) de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  enlazados entre sí a través de oxígenos en los vértices como se muestra en la Figura 2.1 (Hernández, 2014).



**Figura 2.1** Esquema de la estructura tetraédrica de las zeolitas (Hernández, 2014).

El control y ajuste preciso de su porosidad se debe mediante la relación Si/Al, ya que una mayor relación de Si/Al produce una zeolita con un tamaño de poro más grande, pero con una fuerza ácida menor (Castellar *et al.*, 2014). Estas modificaciones permiten que puedan conseguirse diferentes materiales para el desempeño de una aplicación en particular.

Aunque las aplicaciones de las zeolitas están limitadas por sus pequeñas aperturas de poro, todavía son los catalizadores más aplicados en la industria. La importancia de las zeolitas en diferentes procesos catalíticos se atribuye a sus propiedades singulares en comparación con otros materiales. Estas propiedades son (Esquivel, 2011):

1. Estabilidad de la estructura cristalina cuando se deshidrata, esto es común en varios tipos de zeolitas, ya que la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de 400 °C.
2. Adsorción de gases, vapores y otras moléculas dentro de los canales microporosos, ya que son lo suficientemente grandes para permitir el paso de especies huésped. Además de un gran volumen de huecos, los canales de baja densidad y de tamaño molecular uniforme caracterizan la mayoría de los tipos de materiales zeolíticos.
3. Una variedad de otras propiedades físicas tales como conductividad eléctrica, intercambio catiónico y propiedades catalíticas.

La acidez de una zeolita es usualmente responsable de la actividad catalítica de los catalizadores, mientras que la porosidad es responsable de la selectividad catalítica durante las reacciones (Sherhan, 2011).

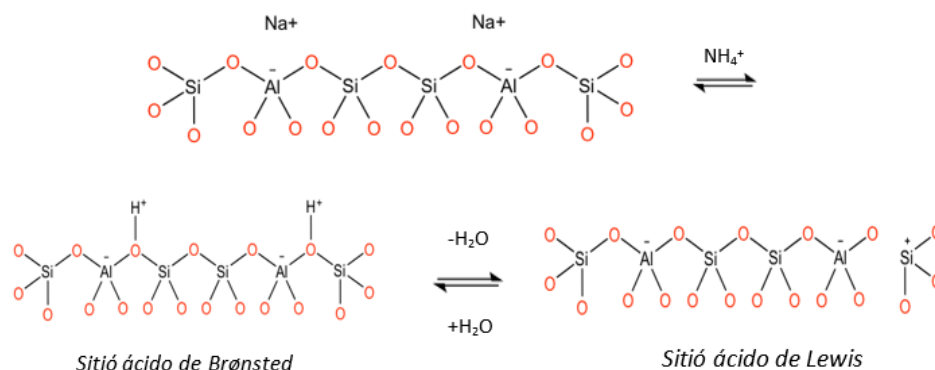


### 2.1.2 Acidez de las zeolitas

Los centros ácidos están relacionados con el número de aluminios en la red, por lo que en la mayoría de las zeolitas la fortaleza de sus centros ácidos es inversamente proporcional a la concentración de aluminio en la red hasta una relación Si/Al=10. Por encima de este valor, el contenido en aluminio no afecta a la fuerza ácida siendo el número de centros ácidos proporcional a la concentración de aluminios en la red.

La actividad catalítica de las zeolitas de-cationizadas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debidos a las unidades tetraédricas de  $[\text{AlO}_4]$  en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brønsted o Lewis como se muestra en la Figura 2.2 (Moreno *et al.*, 2009).

Para generar un sitio Brønsted ( $\text{OH}^+$ ), los cationes de  $\text{Na}^+$  normalmente se intercambian con iones de amonio para generar el sitio, posteriormente se realiza un calentamiento eliminando el agua de los sitios Brønsted, quedando un ion de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptar un par de electrones; este se identifica como sitio ácido de Lewis (Castellar *et al.*, 2014).



**Figura 2.2** Etapas de intercambio iónico para la generación de acidez de Brønsted y su deshidratación para la generación de acidez de Lewis (Moreno *et al.*, 2009).

Por lo tanto, las zeolitas pueden presentar sitios ácidos de Brønsted o de Lewis, o ambos dependiendo de cómo esta se prepare. En el caso de que haya baja densidad de sitios ácidos de Brønsted, como en la zeolita Y o ZSM-5 en las formas protónicas, la fuerza ácida es alta, pues los protones no disociados poco interactúan entre sí (Moreno *et al.*, 2009).

Con el fin de aumentar la fuerza de los sitios ácidos y la estabilidad de la estructura, las zeolitas con bajo contenido de aluminio se preparan por procesos de desaluminización. Zeolitas Y que pasan por este procedimiento se llaman zeolitas Y ultra-estables (USY - UltraStable Y zeolita) y tienen una amplia aplicación en los procesos de craqueo catalítico (Moreno *et al.*, 2009).

Para las reacciones catalizadas con ácido, el excelente rendimiento catalítico de las zeolitas se debe a la fuerte acidez de Brønsted de los grupos hidroxilo puenteados en las unidades Si-(OH)-Al, ya que la selectividad está asociada con el tamaño de poro cristalino bien definido (Kim *et al.*, 2010).

Por otro lado, si la interacción entre el ácido y los reactivos no es suficientemente fuerte, la tasa de formación de los intermediarios se reducirá y la reacción puede no ocurrir. Entre estos extremos están los metales (o las especies químicas) que están más "habilitados" a la actividad catalítica. Esta propiedad se conoce en la catálisis como principio de Sabatier, según el cual existe una fuerza de unión óptima entre los reactivos / productos y el catalizador.

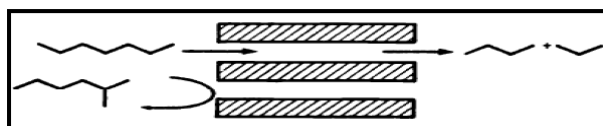
### 2.1.3 Selectividad catalítica de las zeolitas

Una reacción química catalizada frecuentemente tiene lugar dentro de los poros de la zeolita, canales internos o cavidades, y por lo tanto hay restricciones de tamaño en los productos intermedios de los reactantes, productos o estados de transición. Por lo tanto, los diámetros máximos de poro libre ( $\emptyset$ ) deben influir significativamente en el fenómeno de selectividad (Csicsery, 1986).

Por lo general, la catálisis selectiva se aplica tanto para aumentar los rendimientos de un producto preferido como para impedir las reacciones indeseables, y el deseo de un control preciso sobre la selectividad significa que la catálisis heterogénea es más favorable que la homogénea para las reacciones de craqueo, sobre el tipo de catión presente en el marco de la zeolita (Sherhan, 2011).

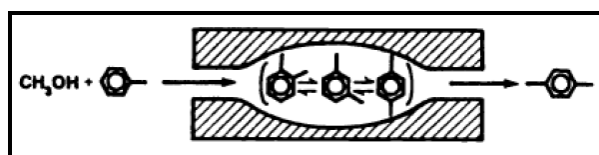
Se ha demostrado que la selectividad de forma de zeolita se puede dividir en tres categorías principales, descritas con los mecanismos mostrados en las Figuras 2.3, 2.4 y 2.5 (Csicsery, 1986):

*Selectividad del reactivo:* Esto surge cuando algunas moléculas reactivas son demasiado grandes para entrar en el sistema de canales de zeolita y los productos sólo se forman a partir de aquellas moléculas que son capaces de difundirse a través de los poros del catalizador.



**Figura 2.3** Selectividad del reactivo.

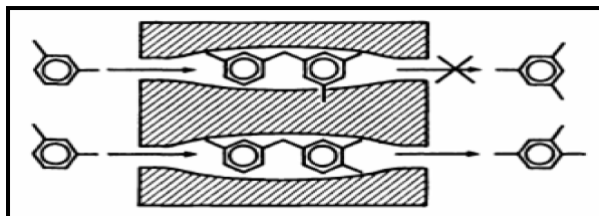
*Selectividad del producto:* Esto surge cuando algunas de las moléculas del producto creadas dentro de los sistemas de canal son demasiado grandes para transportar fuera de la estructura de la zeolita. Desactivan el catalizador o se convierten mediante craqueo en moléculas menos voluminosas, que luego escapan de los poros del catalizador.



**Figura 2.4** Selectividad del producto

*Selectividad de estado de transición restringida:* Esto surge cuando algunas moléculas de estado de transición son demasiado grandes para formar en los canales o cavidades de zeolita porque esas moléculas requerirían más espacio que el disponible.

Aquí se evita que tanto las moléculas de reactivo como las de producto se dispersen a través de los poros y sólo se producen en el espacio vacío las posibles moléculas de producto de los estados de transición.



**Figura 2.5** Selectividad restringida del estado de transición.



#### 2.1.4 Zeolitas soportadas

Un proceso bien conocido para introducir cationes en zeolitas es el llamado intercambio iónico, que consiste en agitar la zeolita en una disolución acuosa de una sal del catión a introducir, lo que produce la salida del catión presente en el interior de la zeolita y la entrada del nuevo catión deseado desde de la disolución (Leyva, 2008).

Las modificaciones de zeolitas por intercambio iónico de cationes intercambiables proporcionan un medio útil para adaptar sus propiedades a una aplicación en particular. Por lo tanto, la introducción de elementos de tierras raras, en particular en zeolita Y, ha sido un medio importante para mejorar el rendimiento del catalizador y aumente la actividad de la zeolita en una variedad de reacciones debido al aumento de la concentración de ácido (Lecturer, 2016).

Los factores importantes durante las reacciones de síntesis de zeolita Y son normalmente la temperatura de calentamiento, el tiempo de cristalización y el pH del sistema (o concentración de  $[\text{OH}^-]$ ). Por ejemplo, un aumento en la temperatura y el pH de la mezcla puede causar una disminución en el tiempo de cristalización, y la reacción hidrotérmica se produce más rápidamente (Sherhan, 2011).

##### 2.1.4.1 Lantano soportado en zeolitas

La incorporación de elementos de tierras raras (por ejemplo, lantano) para la modificación de catalizadores como las zeolitas, desempeñan un papel significativo, mejorando su estabilidad y actividad en las reacciones de craqueo. La influencia del lantano y otros elementos en las faujasitas ha sido bien estudiada, en diversas reacciones como la transferencia de hidrógeno, la isomerización y el craqueo. Cationes de  $\text{La}^{3+}$  no sólo puede generar sitios ácidos Brønsted por hidrólisis de agua, sino que también conduce a la modificación del medio ambiente electrónico e inducir un cambio en la acidez de la fuerza de los silanoles ( $\text{Si-O-H}$ ) (Dalla *et al.*, 2014).

El lantano, se utilizaron para reemplazar el sodio en el cristal, formando "puentes" entre dos a tres sitios ácidos en la estructura de zeolita. El puente protege los sitios ácidos de la expulsión y estabiliza los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita, previniendo que los átomos de aluminio se separen de la red de zeolita cuando el catalizador se expone a vapor de alta temperatura (Lecturer, 2016).

#### 2.1.4.2 Paladio soportado en zeolitas

El paladio presenta las propiedades fisicoquímicas propias de los elementos metálicos de transición conocidos como “metales preciosos” catalizadores conteniendo  $\text{Pd}^{2+}$  se obtienen por la metodología de impregnación a volumen de poro.

Previamente el volumen de poro para cada zeolita se determinó añadiendo la cantidad de agua sobre el soporte deshidratado, esto es, la cantidad de  $\text{PdCl}_2$  para alcanzar el % en peso de paladio requerido en el soporte fue disuelto en la cantidad de agua justa para llenar los poros calculada a partir del volumen de poro. El proceso de impregnación presenta la ventaja de que no hay pérdidas de metal precioso en el proceso (Leyva, 2008).

La obtención de  $\text{Pd}^{2+}$  intercambiado en el interior de zeolitas permite la influencia directa de la densidad electrónica de la propia zeolita sobre el centro metálico. Considerando el  $\text{Pd}^{2+}$  como un ácido de Lewis se podría considerar que la zeolita actúa como un macroligando que acompleja al metal. También cabe esperar que el resto de las especies de Pd adsorbidas sean sensibles a la naturaleza de la zeolita que actúa como matriz.

Sales de paladio incorporadas en zeolitas actúan como catalizadores bifuncionales sólidos, recuperables y reusables, para las reacciones de acoplamiento C-C. La principal aplicación del paladio es su uso como catalizador, principalmente en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, debido a su capacidad de adsorber gas  $\text{H}_2$ , a temperatura ambiente el Pd absorbe hasta 900 veces su volumen de hidrógeno.

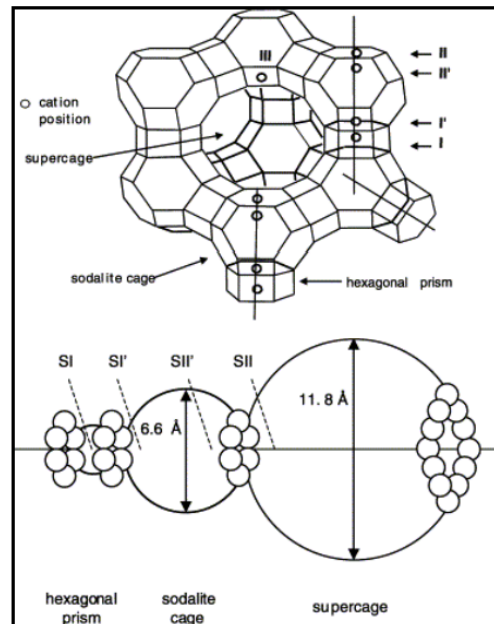
#### 2.1.5 Zeolita de tipo Y

La síntesis comercial de la zeolita Y fue reivindicada por Breck en 1964. El tamiz molecular NaY significa tamiz molecular de sodio con estructura cristalina de tipo Faujasita (tipo Y), y es una especie de aluminosilicato de metal alcalino que puede absorber las moléculas con el diámetro crítico no más de 10 Å. El tamiz molecular HY es una clase de aluminosilicato donde los iones de sodio en el esqueleto del tamiz molecular de tipo Y fueron desplazados por iones de hidrógeno (Wolfgang, 2014).

Su estructura se compone de 24 unidades cub-octaédricas "jaulas de sodalita" creado por  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  tetraedros, unidos por seis miembros "conocidos como prismas hexagonales". La estructura puede ser considerada como una estructura de diamante, con la sodalita jugando el papel de un átomo de carbono, y el doble de 6 anillos el papel de los enlaces C-C (Sherhan, 2011).

En la Figura 2.6 se muestra la estructura típica de una zeolita de tipo Y y las principales ubicaciones comerciales de cationes dentro de su armazón. En la parte inferior, muestra el tamaño de los diferentes poros con más detalle incluyendo la ubicación de los cationes.

Los cationes se localizan en posiciones discretas: en el centro de los 6 anillos dobles en los prismas hexagonales (sitio I), en las jaulas de sodalita (sitios I' y II) y en las super cajas (sitios II, III y III') (Sherhan, 2011).



**Figura 2.6** La estructura de la estructura de la zeolita Y (Sherhan, 2011).

La zeolita Y es altamente ácida con una relación molar Si/Al de 1.5 a 3 (esta relación puede incrementarse mediante tratamientos post-síntesis), se utiliza como catalizadores de cracking y de hidrocrackeo en la refinación del petróleo para convertir las fracciones de alto punto de ebullición de crudo de petróleo en gasolina más valiosa, diesel y otros productos (Sherhan, 2011).

También se utiliza como un tamiz molecular y como un adsorbente de una amplia variedad de cationes, tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , como deshidratación, desulfuración de hidrógeno y purificación de gas industrial (Wolfgang, 2014).

## 2.2 Zeolitas para la deshidratación de glicerina

Durante los últimos años se han llevado a cabo diversos estudios sobre la conversión catalítica de glicerina en acroleína, De Oliveira y colaboradores en 2010 estudiaron la deshidratación de glicerina empleando zeolitas ácidas como zeolita  $\beta$  y zeolita Y para la formación de acroleína, además de este producto se observó que la hidroxiacetona es otro producto de la reacción.

Hasta ahora, se han utilizado zeolitas para la deshidratación en fase gaseosa de glicerina, con el fin de conseguir una alta selectividad de acroleína. Kim y colaboradores en 2010, investigaron el efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la H-ZSM-5 sobre la deshidratación en fase gaseosa de glicerina y encontró que la acidez moderada es un factor importante para la producción de acroleína, y se confirmó que los sitios de ácido de Brønsted eran probablemente responsables de la alta selectividad de acroleína que los sitios de ácido de Lewis.

Utilizando zeolitas ácidas, se generan principalmente acroleína y acetol, junto con acetaldehído, propionaldehído, piruvaldehído y otros compuestos oxigenados como productos secundarios (Diguilio, 2015). Específicamente, la zeolita-Y puede ser un catalizador potencial para la deshidratación de glicerina a escala industrial debido a su sistema de poros tridimensional originado por super jaulas rodeados por 10 unidades de sodalita que forman esferas de aproximadamente 1.3 nm en diámetro (Pala *et al.* 2017).

Los beneficios de las zeolitas que se han encontrado en variados procesos catalíticos es que presentan buena estabilidad térmica, buena resistencia a la presencia de agua, gran área superficial y una densidad de sitios ácidos adecuada para la reacción de deshidratación de glicerina. Por otra parte, las propiedades de selectividad de forma de las zeolitas, relacionadas con la presencia de una red microporosa ordenada, pueden restringir la formación de productos no deseados mediante el control de la difusión de reactivos o productos (Hongseok *et al.*, 2015).

## CAPÍTULO 3 MODELADO EN ESTADO ESTACIONARIO DE UN REACTOR DE LECHO FIJO

### 3.1 Modelo cinético

Debido a la uniformidad de condiciones en una sección transversal para un reactor tubular, la ecuación de continuidad en estado estacionario es una ecuación diferencial ordinaria simple. El balance molar sobre un elemento de volumen diferencial para el reactivo A implicado en una sola reacción puede escribirse (Sabater, 2007):

$$F_A - (F_A + dF_A) + r_A dW = 0 \quad (3.1)$$

En el sistema continuo, el caudal molar se define como:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (3.2)$$

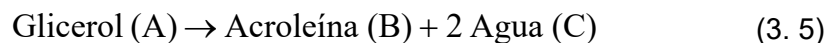
Por lo tanto, para el reactivo (glicerina), la velocidad de reacción se muestra en las ecuaciones (3.3) y (3.4):

$$r_A = \frac{\text{moles de glicerina}}{(\text{peso de catalizador})(\text{unidad de tiempo})} = \frac{dF_A}{dW} \quad (3.3)$$

$$-r_A = \frac{dX_A}{(W / F_{A0})} \quad (3.4)$$

Donde  $r_A$  es la velocidad de reacción de la glicerina ( $\text{kmol/m}^3\text{s}$ ),  $X_A$  la conversión de glicerina,  $W$  el peso de catalizador y  $F_{A0}$  la velocidad de flujo de alimentación molar de glicerina.

La reacción que se consideró para la cinética es:



La deshidratación de glicerina a acroleína se realizó en presencia de un disolvente (agua), por lo tanto, debe tenerse en cuenta la proporción de partida de disolvente ( $\kappa$ ).

Además, por cada mol de glicerina en la alimentación, se producen tres moles de productos (1 mol de acroleína y 2 moles de agua) (Talebian *et al.*, 2015). Por lo tanto, el factor de expansión ( $\delta_A$ ) es otra constante que debe utilizarse en los cálculos. Por lo tanto, la tasa de flujo molar total ( $F_T$ ) puede ser reportada como las ecuaciones (3.6) a (3.8):

$$F_T = F_{A0}(1 - X_A) + F_{A0}(1 - \delta_A)X_A + F_{A0}\kappa \quad (3.6)$$

$$F_T = F_{A0}[1 - X_A + (1 + \delta_A)X_A + \kappa] \quad (3.7)$$

$$F_T = F_{A0}(1 + \delta_A X_A + \kappa) \quad (3.8)$$

Donde, la concentración molar total se puede obtener de:

$$C_T = C_{A0}(1 + \delta_A X_A + \kappa) \quad (3.9)$$

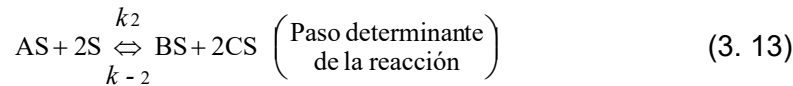
La fracción molar de glicerina se describe como:

$$y_A = \frac{(1 - X_A)}{(1 + \delta_A X_A + \kappa)} \quad (3.10)$$

Por lo tanto, en la ecuación (3.10) muestra la relación entre la concentración de glicerina ( $C_A$ , mol/m<sup>3</sup>), la concentración molar total ( $C_T$ , mol/m<sup>3</sup>) y la conversión ( $X_A$ ).

$$C_A = \frac{1 - X_A}{(1 + \delta_A X_A + \kappa)} C_T \quad (3.11)$$

El modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) se aplica para encontrar la ecuación de velocidad de reacción. El mecanismo LHHW considera la adsorción de la glicerina (A), la reacción del reactivo adsorbido (glicerina) sobre el sitio activo del catalizador (S) y finalmente la desorción de la acroleína (B) y el agua (C) de la superficie del catalizador. Por lo tanto, los pasos siguientes fueron tomados para delinear la ecuación de velocidad (Talebian *et al.*, 2015):



A partir del modelo de LHHW la expresión de velocidad de reacción puede expresarse como (Talebian *et al.*, 2015):

$$-r_A = \frac{k_2 K_1 C_A C_{t,s}^3}{[k_1 C_A + 1]^3} \quad (3.16)$$

Donde  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  y  $C_{t,s}$  son la concentración de sitios activos del catalizador totales, está dada por la siguiente ecuación:

$$C_{t,s} = C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_s \quad (3.17)$$

Dado que los gases inertes y la cantidad total de agua son constante debido a una proporción excesivamente grande de agua y a la baja concentración de glicerina en la solución de alimentación, los valores para las concentraciones de glicerina en reacciones gaseosas están en niveles bajos  $K_1 C_A \ll 1$  (Hongseok *et al.*, 2015), se asume que la velocidad de reacción puede expresarse como

$$-r_A = k_{SR} C_A \quad (3.18)$$

Donde  $k_{SR}$  es la constante de la velocidad de reacción aparente igual a  $k_2 K_1 C_{t,s}^3$ . La ecuación (3.18) puede expresarse como la forma de la ley de potencia de acuerdo con (3.19):

$$-r_A = k_A C_A^n \quad (3.19)$$

### 3.2 Balance de materia bidimensional

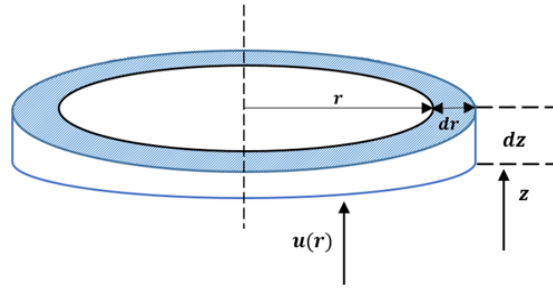
El principio de conservación para cualquier reactor exige que la masa de la especie  $i$  en un elemento de reactor de volumen  $\Delta V$  obedezca el siguiente enunciado (Smith, 1991):

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{alimentación de } i \\ \text{al elemento de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de } i \text{ del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Velocidad de producción} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} \quad (3.20)$$

$$= \left\{ \begin{array}{c} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\}$$

Una de las características claves de este enunciado es el tamaño del elemento de volumen y su relación con el término de velocidad de producción. El elemento debe ser lo suficientemente pequeño para que la concentración y la temperatura sean uniformes en toda su extensión (Smith, 1991).

En la Figura 3.1 se muestra una sección de un reactor catalítico de lecho fijo.



**Figura 3.1** Elemento anular en un reactor catalítico de lecho fijo (Smith, 1991).

Considerando la deducción que hace Smith, 1991 en un elemento pequeño de volumen de radio  $r$ , y anchura  $dr$  y altura  $dz$ , a través del cual la mezcla reaccionante fluye isotérmicamente vamos a determinar el modelo de trabajo.

Suponiendo que la difusión radial y la longitudinal pueden expresarse por medio de la ley de Fick, con  $(D_e)_r$ , y  $(D_e)_L$  como las difusividades efectivas basadas en el área total (vacía y no vacía) perpendicular a la dirección de la difusión. El elemento de volumen, que es  $2\pi r dr dz$ , contiene tantos gránulos catalíticos como el fluido que los rodea.

La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido. Las velocidades axiales varían con respecto a la posición radial en los lechos fijos.

A partir de la ecuación (3.20), en coordenadas cilíndricas de un reactor tubular y suponiendo una simetría angular, los elementos del balance de materia son:

$$\begin{aligned}
 \text{Radial (Salidas - Entradas):} & \quad -(D_e)_r (2\pi dz) d\left(r \frac{\partial C}{\partial r}\right) \\
 \text{Axial (Salidas - Entradas):} & \quad -(D_e)_L (2\pi r dr) \frac{\partial C}{\partial z} + (2\pi r dr) d(uC) \\
 \text{Velocidades de flujo:} & \quad (dV_r) r_{ij} = (2\pi r dr dz) r_{ij} \\
 \text{Acumulación:} & \quad (dV_r) \frac{\partial C}{\partial t} = 2\pi r dr dz \frac{\partial C}{\partial t}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo estos elementos y dividiendo por  $2\pi r dr dz$ , el balance de materia es:

$$-(D_e)_r \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] - (D_e)_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} + r_{ij} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (3.21)$$



En estado estacionario, el término de acumulación es igual a cero,

Además, dado que:  $\sum r_{ij} = -\rho_B \mathbf{r}_p$  y  $v_z = u$

Sustituyendo estos términos en la ecuación (3.21), la ecuación resultante es:

$$-(D_e)_r \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - (D_e)_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + u \frac{\partial C}{\partial z} - \rho_B \mathbf{r}_p = 0 \quad (3.22)$$

Para la cinética de ley de potencia del orden  $n$   $\mathbf{r}_p$  es (Walas, 1991):

$$\mathbf{r}_p = kC^n \quad (3.23)$$

Dado que la transferencia de masa difusional en la dirección axial es pequeña en comparación con la transferencia en masa, el segundo término de la ecuación (3.22) desaparece (Walas, 1991). Por lo que se tiene la siguiente ecuación:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} - D_e \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \rho_B \mathbf{r}_p = 0 \quad (3.24)$$

Introduciendo la conversión, ecuación (3.25) y sustituyendo los términos en la ecuación (3.24), se obtiene la ecuación (3.26):

$$C = C_0 - C_0 x \begin{cases} \frac{\partial C}{\partial r} = -C_0 \frac{\partial x}{\partial r} \\ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = -C_0 \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \end{cases} \quad (3.25)$$

$$-uC_0 \frac{\partial x}{\partial z} - D_e \left[ -C_0 \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left( -C_0 \frac{\partial x}{\partial r} \right) \right] - \rho_B \mathbf{r}_p = 0 \quad (3.26)$$

Reacomodando términos, se obtiene:

$$-uC_0 \frac{\partial x}{\partial z} + D_e C_0 \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \rho_B \mathbf{r}_p = 0 \quad (3.27)$$

Dividiendo la ecuación (3.27) entre  $-uC_0$ , por lo que finalmente la ecuación para balance de materia en un reactor de lecho fijo es:

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left( \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) + \frac{\rho_B r_p}{uC_0} = 0 \quad (3.28)$$

Donde:

$x$ = Conversión de glicerina

$r_p$ = Velocidad global de desaparición del reactivo por unidad de masa del catalizador

$\rho_B$ = Densidad del lecho catalítico

$u$ = Velocidad superficial en la dirección axial

$D_e$ = Difusividad efectiva

$C_0$ = Concentración inicial del reactivo limitante en la alimentación

### 3.3 Balance de energía bidimensional

El balance de energía es análogo al balance de conservación de la materia antes descrito, por lo que el enunciado en reactores químicos es (Smith, 1991):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{de entrada al elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{que salen del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía transferida de} \\ \text{los alrededores al} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{energía en el} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} \quad (3.29)$$

Partiendo de la ecuación de energía (3.29) para el componente  $i$  aplicado densidad y conductividad constante en coordenadas cilíndricas, los elementos del balance de energía son:

$$\begin{aligned} \text{Radial(Salidas- Entradas):} & \quad -k_e (2\pi dz) d\left(r \frac{\partial T}{\partial r}\right) \\ \text{Axial(Salidas - Entradas):} & \quad -k_e (2\pi r dr) d\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) + v_z \rho C_p (2\pi r dr) dT \\ \text{Velocidades de flujo:} & \quad -\Delta H_r dV_r r_{ij} = -\Delta H_r (2\pi r dr dz) r_{ij} \\ \text{Acumulación:} & \quad \rho C_p dV_r \frac{\partial T}{\partial t} = \rho C_p (2\pi r dr dz) \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned}$$

Juntando estos elementos y dividiendo por  $2\pi r dr dz$ , el balance de energía es:

$$-k_e \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] - k_e \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + v_z \rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} - \Delta H_r r_{ij} + \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3.30)$$

Dado que la transferencia de calor por conducción axial es pequeña en comparación con la transferencia de entalpía por flujo masivo, el segundo término de la ecuación (3.30) desaparece (Walas, 1991). Por lo que se tiene la siguiente ecuación:

$$-k_e \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + v_z \rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} - \Delta H_r r_{ij} + \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3.31)$$

En estado estacionario, el término de acumulación es igual a cero,  
y además dado que:

$$\sum r_{ij} = -\rho_B \mathbf{r}_p \quad \text{y} \quad v_z = u$$

es el flujo superficial en la dirección axial, el producto de este con la densidad de la mezcla genera un término llamado gasto superficial  $G$ .

Sustituyendo estos términos en la ecuación (3.31), el balance de energía en un reactor de lecho fijo es:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{k_e}{C_p G} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\rho_B \mathbf{r}_p}{C_p G} = 0 \quad (3.32)$$

Donde:

$k_e$  = Conductividad térmica efectiva

$G$  = Rapidez de masa de alimentación del reactivo por unidad de área

$C_p$  = Capacidad calorífica de la mezcla alimentada

$\Delta H$  = Entalpía de reacción

### 3.4 Propiedades de transporte

#### 3.4.1 Coeficiente de difusión efectivo ( $D_{eff}$ )

Para entender los mecanismos físicos por los cuales la transferencia de masa tiene lugar en los poros del catalizador se desarrollan modelos matemáticos que se pueden utilizar para cálculos de diseño de ingeniería y estimar qué fracción de la superficie del catalizador es eficaz para promover la reacción. A menudo es útil caracterizar el proceso de transferencia de masa en términos de "difusividad efectiva", es decir, un coeficiente de transporte que pertenece a un material poroso en el cual los cálculos se basan en la superficie total (vacío más sólido) normal a la dirección de transporte (Hill, 1977).

La difusión de Knudsen será el mecanismo dominante de transferencia de masa siempre que el trayecto libre entre colisiones sea grande en comparación con el diámetro de poro. Esta situación prevalece cuando la densidad del gas es baja o cuando las dimensiones de los poros son muy pequeñas. Las moléculas que golpean las paredes son momentáneamente adsorbidas y luego son emitidas en direcciones aleatorias (difusamente reflejadas). Después una colisión con la pared del poro, la molécula volará generalmente a otro punto en la pared antes de tener una colisión con una segunda molécula de la fase del gas. Se producirán muchas colisiones con las paredes para cada colisión entre moléculas de fase gaseosa (Hill, 1977).

En un gránulo de catalizador esférico, el área apropiada para utilizar en la caracterización de la difusión en la dirección radial es  $4\pi r^2$ , si se analiza la ecuación para el flujo de gas en un poro circular recto para el caso del flujo de Knudsen de acuerdo con los principios de la teoría cinética de gases, se puede demostrar que el caudal molar ( $F$ ) puede escribirse como:

$$\mu = (\pi \bar{r}^2) \frac{2}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (3.33)$$

Donde:

$\bar{r}$  = Radio del poro

R = Constante del gas

T = Temperatura absoluta

M = Peso molecular

$\Delta C$ = Diferencia de concentración sobre la longitud del poro

$\Delta X$ = Longitud de poro

Dado que  $\pi \bar{r}^2$  es el área de sección transversal para el flujo y el término bajo el radical es la velocidad molecular promedio ( $\bar{v}$ ), la ecuación 3.33 puede escribirse en la forma de la primera ley de Fick como:

$$\frac{F}{\pi \bar{r}^2} = D_k \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (3.34)$$

Donde, la difusividad de Knudsen ( $D_k$ ) está definida como:

$$D_k = \frac{2}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{2}{3} \bar{r} \bar{v} \quad (3.35)$$

La difusividad de Knudsen es directamente proporcional al radio de poro ( $\bar{r}$ ). La ecuación 3.36 se escribe a menudo en sistema de unidades cegesimal (cgs) como:

$$D_k = 9.7 \times 10^3 \bar{r} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.36)$$

Donde:

$D_k$ = Difusividad de Knudsen (cm<sup>2</sup>/s)

$\bar{r}$ = Radio de poro (cm)

T= Temperatura (K)

Al comparar la magnitud relativa de la trayectoria libre media ( $\lambda$ ) y el diámetro de poro ( $2\bar{r}$ ), es posible determinar si la difusión en masa o la difusión de Knudsen pueden considerarse insignificantes. Utilizando los principios de la teoría cinética de los gases, se puede demostrar que la relación es igual a la relación de la difusividad en masa ( $D_{AB}$ ) a la difusividad de Knudsen.

$$\frac{\lambda}{2\bar{r}} = \frac{D_{AB}}{D_k} \quad (3.37)$$

Ya que, habrá una gama de presiones o concentraciones moleculares sobre las cuales tiene lugar la transición de la difusión molecular ordinaria a la difusión de Knudsen. Dentro de esta región ambos procesos contribuyen al transporte masivo, y es apropiado utilizar una difusividad combinada ( $D_c$ ).

Para la especie  $A$ , la forma correcta para la difusividad combinada es la siguiente:

$$D_c = \frac{1}{l/D_k + (1 - \alpha Y_A)/D_{AB}} \quad (3.38)$$

Donde:

$Y_A$  = Fracción molar de la especie A en la fase gaseosa

$D_{AB}$  = Difusividad de masiva en una mezcla gaseosa binaria de A y B, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$\alpha$  = esta dado por

$$\alpha = 1 + \frac{N_A}{N_B} \quad (3.39)$$

Donde  $N_A$  y  $N_B$  son los flujos molares de A y B con respecto a un sistema de coordenadas fijo.

La difusividad combinada o difusividad efectiva global se define, como la relación entre el flujo molar y el gradiente de concentración, independientemente del mecanismo de transporte. Los flujos molares ( $N_i$ ) se definen con respecto a una pastilla de catalizador fija en lugar de un plano sin transporte de red. Sólo cuando hay una contra-difusión equimolar, los dos tipos de definiciones de flujo se convierten en equivalentes. Cuando hay contra difusión equimolar  $N_B = -N_A$  y la ecuación 3.39 se reduce a

$$D_c = \frac{1}{l/D_k + 1/D_{AB}} \quad (3.40)$$

La contra-difusión equimolar tiene lugar en los poros del catalizador cuando se produce una reacción con una estequiometría de la forma  $A \rightarrow B$  en condiciones de estado estacionario.

Cabe destacar que  $D_k$  es proporcional al diámetro de poro e independiente de la presión mientras que  $D_{AB}$  es independiente del tamaño de poro e inversamente proporcional a la presión. En consecuencia, cuanto más alta sea la presión y más grande sea el poro, más probable es que la difusión masiva domine.

Para cálculos precisos, se ha encontrado que la fórmula de Chapman-Enskog es adecuada para evaluar la difusividad masiva a temperaturas y presiones moderadas.

La ecuación es (para la mezcla gaseosa binaria  $A, B$ ) (Smith, 1991):

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}}{p\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}} \quad (3.41)$$

Donde:

$T$ = Temperatura absoluta (K)

$M_A$  y  $M_B$ = Pesos moleculares de los gases A y B

$p$ = Presión total de la mezcla gaseosa (atm)

$\sigma_{AB}$ = Constante de la función de Lennard-Jones de energía potencial para el par molecular AB, está dada en Å

$\Omega_{AB}$ = Integral de colisión, que debe ser igual a la unidad si las moléculas fueran esferas rígidas, y que es una función de  $k_B T / \varepsilon_{AB}$  para gases reales ( $k_B$  es la constante de Boltzmann)

La ecuación indica que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la presión total y proporcional a la temperatura absoluta elevada a la potencia 3/2, esta ecuación es derivada para la determinación de la difusión de gases no polares, moléculas monoatómicas y esféricas. Esta expresión provee buenos resultados del coeficiente de difusión, con un porcentaje de error menor al 10 % en relación con los valores experimentales (Smith, 1991).

Puesto que se usa la función de Lennard-Jones de energía potencial, la ecuación sólo es estrictamente válida para gases no polares. Las constantes de Lennard-Jones para el par molecular desigual  $AB$  pueden estimarse a partir de los valores para los pares iguales  $AA$  y  $BB$ :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (3.42)$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad (3.43)$$



Las constantes de fuerza para muchos gases pueden encontrarse en la literatura, sin embargo, las que no están disponibles pueden calcularse en forma aproximada por medio de las siguientes expresiones:

$$\sigma = 1.18V_b^{1/3} \quad (3.44)$$

$$\frac{k_B T}{\varepsilon} = 1.30 \frac{T}{T_c} \quad (3.45)$$

Donde:

$k_B$  = Constante de Boltzmann

$T_c$  = Temperatura crítica

$V_b$  = Volumen por mol ( $\text{cm}^3/\text{mol}$  g) al punto de ebullición normal

Si resultara necesario,  $V_b$ , puede estimarse sumando los incrementos de volumen para los átomos que constituyen la molécula (ley de Kopp). Estos incrementos se muestran en la Tabla 11-2 y en la Tabla 11-3 del libro de Smith, 1991, se da la integral de colisión  $\Omega_{AB}$ , en función de  $k_B T/\varepsilon_{AB}$ .

Si los poros de un gránulo de catalizador están orientados al azar, las consideraciones geométricas requieren que, si se toma una sección transversal arbitraria de la masa porosa, la fracción del área ocupada por el material sólido será una constante que será idéntica a la fracción volumétrica sólida ( $1 - \varepsilon_p$ ) donde  $\varepsilon_p$  es la porosidad del gránulo. Similarmente, la fracción del área de sección transversal a través de la cual puede tener lugar la transferencia de masa es idéntica a la fracción de huecos  $\varepsilon_p$ , en consecuencia, nuestro primer paso para obtener una difusividad efectiva será multiplicar nuestra difusividad combinada por  $\varepsilon_p$ , ya que el área disponible para el transporte de masa se reduce por el factor de superficie bruta de una sección transversal normal al caudal.

La longitud de la trayectoria de difusión que las moléculas deben atravesar en poros reales será mayor que la de una línea recta que une el origen y la terminación de la trayectoria de difusión.

Dado que las resistencias a la difusión no están compensadas por ampliaciones, ambos factores hacen que el flujo sea menor de lo que sería en un poro cilíndrico recto de la misma longitud y radio medio. Por consiguiente, si se introduce un factor de longitud  $L'$  y un factor de forma  $S'$  (ambos superiores a la unidad) para permitir estos efectos, la relación entre la difusividad efectiva y la difusividad combinada puede escribirse como:

$$D_{eff} = \frac{D_c \epsilon_p}{L' S'} = \frac{D_c \epsilon_p}{\tau'} \quad (3.46)$$

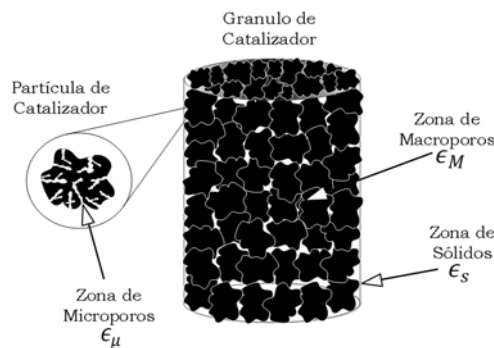
Donde:

$\epsilon_p$  = es la porosidad del gránulo

$\tau'$  = Factor de tortuosidad

Usualmente el valor de  $\epsilon_p$  esta alrededor del 0.5 y el valor de  $\tau = 4$ , estos valores son típicos de muchos catalizadores comerciales.

Por lo común, a los espacios vacíos en el interior de las partículas se les llama microporos, mientras que a los espacios vacíos entre las partículas se les denomina macroporos. En la Figura 3.2 se puede observar el concepto previamente descrito.



**Figura 3.2** Gránulo catalítico con un sistema de porosos bidispersos (Martínez, 2016).

Donde se considera que el gránulo consiste en un conjunto de partículas pequeñas. Los espacios vacíos no se consideran como capilares, sino como una serie de regiones vacías cortas que rodean y están rodeadas por partículas individuales. De igual forma se considera que el transporte en el gránulo se verifica por una combinación de difusión a través de la región macro (fracción de espacios vacíos  $\epsilon_M$ ) y la región micro (fracciones de espacios vacíos  $\epsilon_\mu$ ), obteniendo así valores de difusividad  $\bar{D}_M$  y  $\bar{D}_\mu$  que son representadas sobre poros cilíndricos rectos (Smith, 1991).

El modelo de poros en desorden también puede aplicarse a sistemas mono-dispersos. Para un gránulo que solo contenga macro poros  $\varepsilon_M=0$ . Y de manera análogo para un material que contenga micro poros  $\varepsilon_m=0$  (Smith, 1991).

### 3.4.2 Conductividad térmica efectiva ( $k_e$ )

La conductividad térmica efectiva de un catalizador poroso desempeña un papel clave en la determinación de si existirán o no gradientes de temperatura apreciables dentro de una pastilla de catalizador dada. Por el término "conductividad térmica efectiva", implicamos que es un parámetro característico de la estructura sólida porosa que se basa en el área geométrica bruta del gránulo perpendicular a la dirección de transferencia de calor. Por ejemplo, si se considera el flujo de calor radial en un gránulo esférico se puede decir que (Hill, 1977):

$$q_r = -4\pi r^2 k_e \frac{dT}{dr} \quad (3.47)$$

Donde:

$q_r$  = Tasa de transferencia de calor en la dirección radial

$k_e$  = Conductividad térmica efectiva

Las conductividades térmicas efectivas de los catalizadores porosos comerciales comunes son bastante bajas y caen dentro de un intervalo sorprendentemente estrecho.

La trayectoria de transferencia de calor a través de la fase sólida ofrece una resistencia térmica considerable para muchos materiales porosos, particularmente si la pastilla está formada por la formación de tabletas de partículas microporosas. Tales gránulos pueden considerarse como un conjunto de partículas que se ponen en contacto entre sí en un número relativamente pequeño de puntos que actúan como regiones de alta resistencia térmica.

Un enfoque diferente y más aproximado propone que se considere a la conductividad térmica efectiva ( $k_e$ ) como una función basada solamente en la fracción de fase sólida ( $\varepsilon_p$ ) y las conductividades térmicas de la fase de fluido global ( $k_f$ ) y de la fase sólida ( $k_s$ ) (Smith, 1991):

$$k_e = k_s^{1-\varepsilon_p} k_f^{\varepsilon_p} = k_s \left( \frac{k_f}{k_s} \right)^{\varepsilon_p} \quad (3.48)$$

Los materiales tales como los gránulos de alúmina, pueden considerarse como un conjunto poroso dentro de un segundo sistema poroso. Cada una de las partículas de las que está constituido el gránulo consiste en una región microporosa. Estas partículas tienen puntos de contacto con otras partículas similares y están rodeadas de regiones macroporosas, de manera análoga al sistema de poros bidiperso considerado en el coeficiente de difusión efectivo, figura 3.2. Cuando se consideran de esta manera, la conductividad térmica del sólido global tiene poca influencia sobre  $k_e$  (Smith, 1991).

### 3.5 Modelado y simulación de COMSOL

COMSOL Multiphysics, antes conocido como FEMLAB, es un paquete de software de análisis y resolución por elementos finitos para varias aplicaciones físicas y de ingeniería, en especial fenómenos acoplados o sistemas multifísicos; también ofrece una buena interfaz a MATLAB, y sus cajas de herramientas proporcionan una amplia variedad de posibilidades de programación, preprocesado y postprocesado.

COMSOL permite modelar y solucionar sistemas acoplados de ecuaciones de derivadas parciales (EDP) y proporciona herramientas para el modelado en 1D, 2D y 3D.

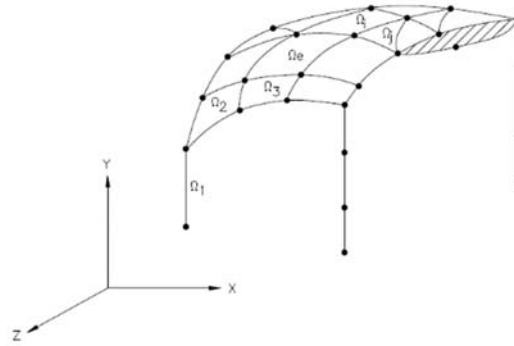
COMSOL reúne y resuelve los modelos que utilizan la técnica de los métodos de análisis numérico. En los módulos adicionales se utilizan varios métodos diferentes como el de volumen finito, de los elementos de contorno y de rastreo de partículas, pero el énfasis de COMSOL Multiphysics está en el método de elementos finitos; este método es precisamente lo que permite combinaciones multifísicas ilimitadas, algo que es único en COMSOL.

#### 3.5.1 Método de elemento finito

El método del elemento finito (MEF en español) es un método numérico para la resolución de ecuaciones diferenciales, utilizado en diversos problemas de ingeniería y física. El método se basa en dividir la región en un número de subdominios llamados elementos finitos. Las variables dependientes se aproximan en cada elemento por funciones continuas definidas en términos de los valores de las variables dependientes en los nodos.

El conjunto de elementos finitos forma una partición del dominio también llamada discretización.

La discretización permite idealizar el dominio a través de regiones de tamaño finito (elementos), interconectados de diferente forma y tamaño, tal como se muestra en la Figura 3.3.



**Figura 3.3** Discretización del dominio con diferentes elementos finitos.

Esta forma de discretización introduce ciertas aproximaciones. Sin embargo, colocando un número suficiente de elementos se podrá reproducir el dominio tan aproximadamente cuanto queramos. Algunas técnicas relevantes en la discretización del dominio son los procesos adaptativos o refinamientos de mallas y generación automática de mallas

## CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA

El propósito de la experimentación es obtener la información para validar el modelo y de adquirir conocimiento del comportamiento del sistema para el diseño y construcción del reactor. Cuando se considera la ejecución de un sistema se puede desear conocer cómo se comporta dicho sistema en sentido absoluto, o comparativamente, para poder contrastar varias configuraciones alternativas del sistema.

### 4.1 Preparación del catalizador

La zeolita Y se impregno con Pd-La de acuerdo con el procedimiento seguido por Pala y colaboradores (2017):

Se calcino la malla molecular zeolita Y amoniacal (relación Si/Al=3.5) en un horno a 723 K durante 2 h. La zeolita Y se colocó en agitación con una solución de La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, con el fin de obtener 5% p/p de lantano impregnada en la zeolita Y durante 2 horas a 343 K. Posteriormente se lavó con agua destilada y se filtró a vacío. El sólido recuperado se secó en un horno a 373 K durante 12 h. Después se colocó la zeolita a calcar en un horno a 723 K durante 2 h, para obtener la zeolita-Y-La.

Con el fin de obtener el 0.3% p/p de Pd impregnado, se colocó la zeolita-Y-La en agitación constante con una solución de PdCl<sub>2</sub> durante 2 h a temperatura ambiente. Después se lavó el sólido con agua destilada y se filtró a vacío. El sólido recuperado se secó en un horno a 373 K durante 12 h, y posteriormente se colocó la zeolita a calcar a 723 K durante 2 h.

Finalmente se obtuvo el catalizador Pd soportado en zeolita-Y-La como se muestra en la figura 4.1.



**Figura 4.1** Catalizador de Pd/Zeolita-Y-La en forma de pellets.

## 4.2 Técnicas de caracterización del catalizador Pd/Zeolita-Y-La

Las razones para medir las características de un catalizador sólido son:

- Comprender la relación física, química, y de propiedades catalíticas relativas a la estructura del catalizador y su función
- Investigar las causas de desactivación, proponer procedimientos para regeneración, así como seleccionar el catalizador cuyas propiedades minimicen dicha desactivación
- Determinar propiedades físicas y química de la estructura catalítica como (composición, tamaño de poro, área superficial)

En la Tabla 4.1 se muestran métodos que se emplearon para la caracterización.

**Tabla 4.1** Métodos para la caracterización de la zeolita Y antes y después del intercambio iónico.

Método	Características del equipo	Técnica	Ubicación
Espectroscopia de rayos X (XRD)	Philips X'Pert Pro	(Curia, 2010)	UAM-A Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Laboratorio de microscopia electrónica y difracción de rayos X.
Área superficial específica (BET)	BELSORP-max, Bel Japan, INC.	(Curia, 2010)	UAM-A Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Laboratorio de espectroscopias de masa.
Espectroscopia de UV Raman		(Yu <i>et al.</i> , 2001)	UAM-A Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Laboratorio de espectroscopias de masa.
Índice de refracción	ATAGO	(Bondioli <i>et al.</i> , 2005)	UAM-A Departamento de Energía. Laboratorio de Catálisis
Cromatografía de frases	Varian 3400	(Douglas <i>et al.</i> , 2008)	UAM-A Departamento de Energía. Laboratorio de Catálisis

### 4.3 Evaluación del catalizador Pd/Zeolita-Y-La en Reactor Diferencial

En la Figura 4.2 se muestra la instalación para la producción de acroleína que se utilizó para la evaluación del catalizador de Pd/Zeolita-Y-La, al cual se le hizo pasar un flujo de  $H_2$  como gas de arrastre a 80 mL/min. El sistema de reacción se conformó de los siguientes elementos:

1. Saturador de agua
2. Saturador de glicerina
3. Reactor vertical (32 cm de longitud y 11 mm d.i.)
4. Bypass
5. Horno
6. Columna de separación
7. Recolección de Producto

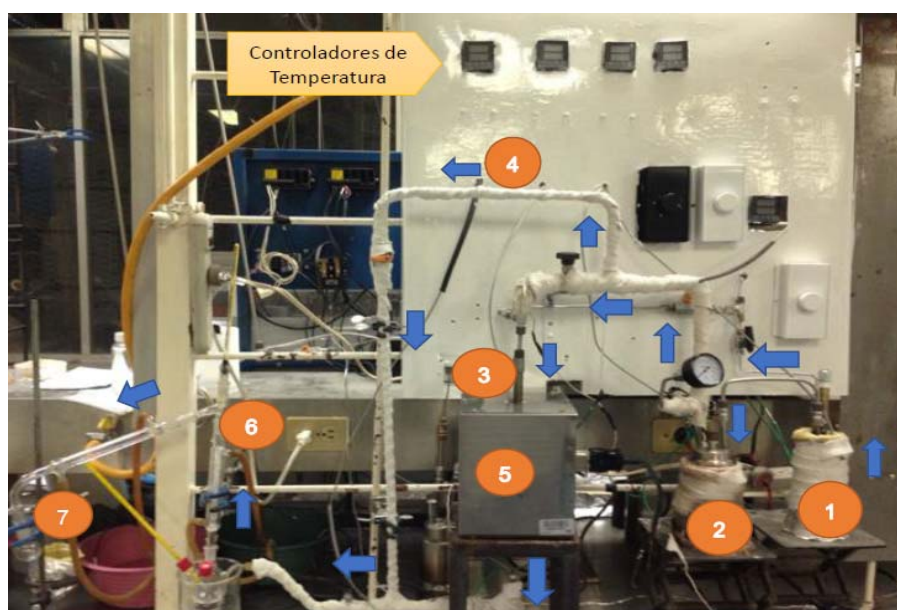


Figura 4.2 Sistema de reacción para evaluación catalítica.

#### 4.3.1 Diseño de experimentos

La deshidratación de glicerina se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor vertical de acero, usando 0.2 g de catalizador sobre un lecho poroso de fibra de vidrio y se activó con un flujo a 80 mL/min de hidrógeno ( $H_2$ ) durante 2 h a 450 °C. Posteriormente, el catalizador se evaluó a 4 diferentes temperaturas de reacción (250, 275, 300 y 325 °C) y cuatro concentraciones de glicerina alimentada al reactor (5, 10, 15 y 20 %p/p). A la salida del reactor los productos de reacción y glicerina que no se convirtió se condensaron en un baño de agua-hielo.



La concentración de glicerina a la entrada y salida del reactor se controló midiendo su índice de refracción con un refractómetro Abta Atago 1211 considerando la curva de calibración de mezclas de glicerina-agua. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian 3400 (Agilent Technologies) equipado con una columna capilar DB-WAX (30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ) y un detector de ionización de llama (FID). La conversión de glicerina ( $X$ ), se calculó mediante la siguiente ecuación:

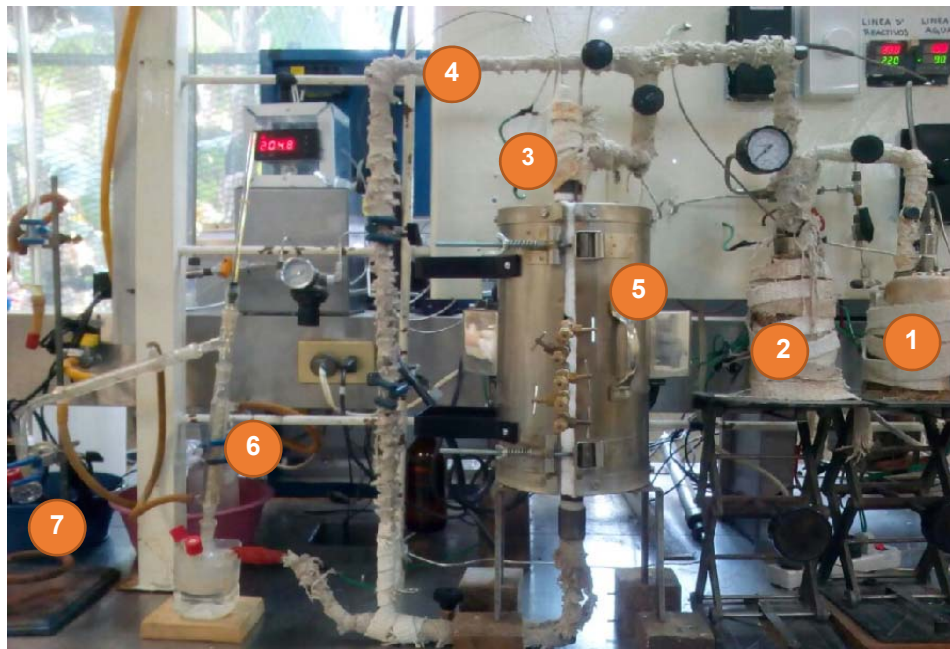
$$X(\%) = \frac{M_{\text{gl, in}} - M_{\text{gl, out}}}{M_{\text{gl, in}}} \times 100\% \quad (4.1)$$

Donde  $M_{\text{gl, in}}$  y  $M_{\text{gl, out}}$  son los moles de glicerina alimentada y moles de glicerina a la salida respectivamente.

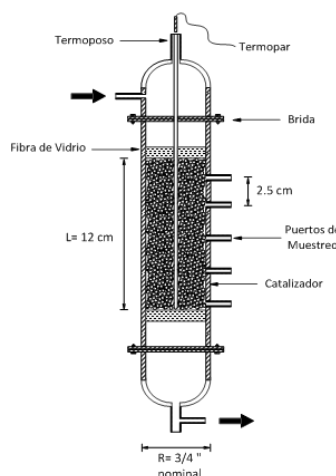
#### 4.4 Evaluación de la conversión y temperatura en Reactor Integral

El sistema de reacción que se utilizó para la evaluación de la conversión y temperatura en un reactor integral (ver Figura 4.3) se conforma de los siguientes elementos:

1. Saturador contenido de agua
2. Saturador contenido en agua
3. Reactor integral de diámetro nominal de 3/4" (ver Figura 4.4)
4. Bypass
5. Horno
6. Columna de separación
7. Recolección de Producto



**Figura 4.3** Sistema de reacción integral.



**Figura 4.4** Diseño del reactor de lecho fijo (Martínez, 2016).

La sección empacada tiene una longitud máxima de 15 cm para alojar los pellets catalíticos, contiene 5 puertos de muestreo para análisis cromatográfico a una distancia de 2.5 cm entre ellos, el primero se posicionó 2 cm iniciado el lecho catalítico. En la parte inferior se añadió una malla de acero como soporte de la cama empacada. La temperatura axial del reactor se midió con un termopar ubicado a la mitad del diámetro del reactor y la conversión se evaluó usando cinco puertos de muestreo soldados a lo largo de la pared del reactor como se muestra en la Figura 4.4.

#### 4.4.1 Diseño de experimentos

En la Tabla 4.1 se muestra el diseño de experimentos para obtener resultados de reactor integral, los 5 puertos corresponden a los puntos de evaluación de la temperatura y conversión. Así mismo se espera determinar la selectividad del acetol y la acroleína a lo largo del reactor cuando se inicia con una temperatura de 300 °C y 325 °C.

**Tabla 4.2** Conversión y selectividad de la deshidratación de glicerina en reactor integral.

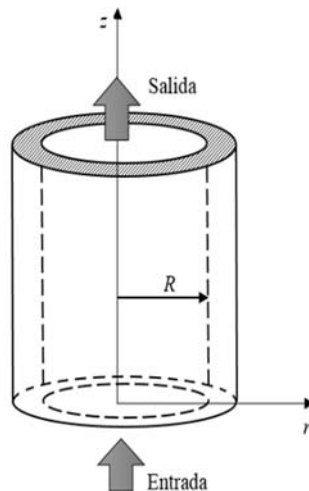
Puerto	L (cm)	X	T <sub>0</sub> = 300 °C	T <sub>0</sub> = 325 °C
0		X <sub>0</sub>	T <sub>0</sub>	T <sub>0</sub>
1	2.0	X <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>
2	4.5	X <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>
3	7.0	X <sub>3</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>3</sub>
4	9.5	X <sub>4</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>4</sub>
5	12.0	X <sub>5</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>5</sub>

## 4.5 Metodología numérica

La resolución de las ecuaciones (3.28) y (3.32) se comienza a la entrada del reactor y procediendo por etapas primero radial y después axialmente hasta llegar a la profundidad deseada del lecho catalítico, por lo que se utilizó el programa COMSOL Multiphysics 5.2a para la resolución del sistema.

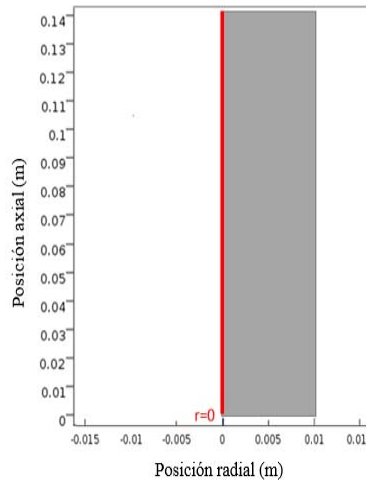
### 4.5.1 Generación de geometría del modelo

El sistema se describe mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales en una superficie 2D (dirección radial y axial) que representa la sección transversal del reactor tubular en el plano  $r$ - $z$ , como se muestra en la Figura 4.5.



**Figura 4.5** Reactor tubular en el plano  $r$ - $z$ .

Se comenzó definiendo la dimensión geométrica (radio de 0.01 m y longitud de 0.14 m) del modelo como se muestra en la Figura 4.6. En una superficie 2D, la representación del reactor tubular se reduce a un rectángulo, ya que el programa sólo necesita resolver el sistema a la mitad del reactor.

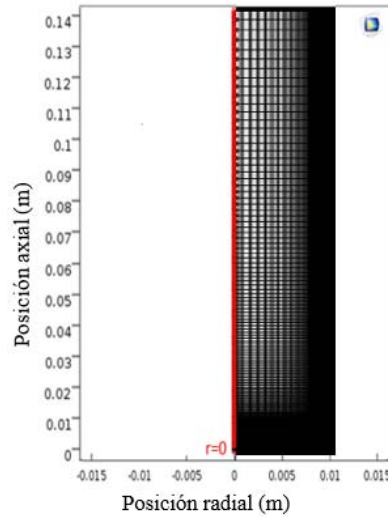


**Figura 4.6** Representación del reactor.

#### 4.5.2 Mallado del dominio computacional

La generación de la malla es la parte más importante ya que la densidad de la malla y el tamaño de los volúmenes de control determinan la exactitud de la solución. En este modelo en particular, se creó una malla Mapped. Esta técnica de mallado suele ser una buena opción para geometrías simples, ya que permite un control detallado sobre la distribución de la malla.

En la Figura 4.7, se observa que la malla es densa cerca de la entrada y en la pared exterior del reactor, esto con el fin de que los cambios en la capa límite puedan ser capturados correctamente en los cálculos numéricos. Por otro lado, en las zonas donde no se esperan grandes gradientes de conversión y temperatura, el mallado es menos denso.



**Figura 4.7** Mallado del reactor.

### 4.5.3 Resolución de ecuaciones

Una vez realizada la malla de la geometría a simular, el modelo se carga para especificar y resolver las ecuaciones por medio del programa COMSOL Multiphysics. Para especificar la solución del modelo matemático se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- Reacción irreversible
- Estado estacionario
- Flujo gaseoso con densidad y conductividad constante en coordenadas cilíndricas
- Estado no isotérmico

#### 4.5.3.1 Condiciones de frontera para el balance de masa

Dada la superficie 2D (dirección radial y axial) que representa la sección transversal del reactor tubular en el plano  $r$ - $z$ , las condiciones de frontera correspondientes al balance de masa que representa la entrada, la pared y la línea central del reactor son:

$$\text{En } z=0 \quad x(r,0) = C_{A0} \quad (4.2)$$

$$\text{Para toda } r=R \quad C_{A0} D_e \frac{\partial x}{\partial r}(R, z) = 0 \quad (4.3)$$

$$\text{Para toda } r=0 \quad \frac{\partial x}{\partial r}(0, z) = 0 \quad (4.4)$$

Donde  $x$  es la conversión de glicerina,  $D_e$  difusividad efectiva,  $u$  flujo superficial en la dirección axial,  $C_{A0}$  concentración inicial de glicerina y  $R$  el radio hacia la pared interna del reactor.

#### 4.5.3.2 Condiciones de frontera para el balance de Energía

Las condiciones de frontera correspondientes al balance de energía, dada la sección transversal del reactor (entrada, la pared y eje central del reactor) son las siguientes:

$$\text{En } z=0 \quad T(r, 0) = T_0 \quad (4.5)$$

$$\text{Para toda } r=R \quad k_e \frac{\partial T}{\partial r}(R, z) = U(T - T_{ext}) \quad (4.6)$$

$$\text{Para toda } r=0 \quad \frac{\partial T}{\partial r}(0, z) = 0 \quad (4.7)$$

Donde  $T$  es la temperatura,  $z$  la posición axial del reactor,  $k_e$  conductividad térmica efectiva,  $C_p$  capacidad calorífica de la mezcla alimentada,  $G$  velocidad de flujo de alimentación por unidad de área del reactor en dirección axial,  $r$  posición radial del reactor,  $\rho_B$  densidad del lecho catalítico,  $\Delta H$  entalpía de reacción,  $r_p$  velocidad global de desaparición del reactante por unidad de masa de catalizador,  $U$  coeficiente global de transferencia de calor y  $T_{ext}$  temperatura exterior.

#### 4.5.3.3 Parámetros del modelo

Una vez definida la geometría del sistema, el siguiente paso fue la configuración del modelo donde se especificaron los parámetros y términos de origen necesarios para las ecuaciones de balance de energía y masa. Las condiciones a las que se trabajó con el simulador fueron de 300 °C (573 K) y 325 °C (598 K) como temperatura de reacción y una concentración de alimentación de glicerina al 20 %p/p, ya que estas fueron las condiciones óptimas a las que se trabajó en el régimen diferencial.

Adicionalmente, los parámetros que requiere el simulador son la velocidad de reacción a la temperatura que se trabajó en el régimen diferencial, así como la energía de activación y el factor pre exponencial, parámetros que se calcularon a partir de los datos experimentales del reactor diferencial.

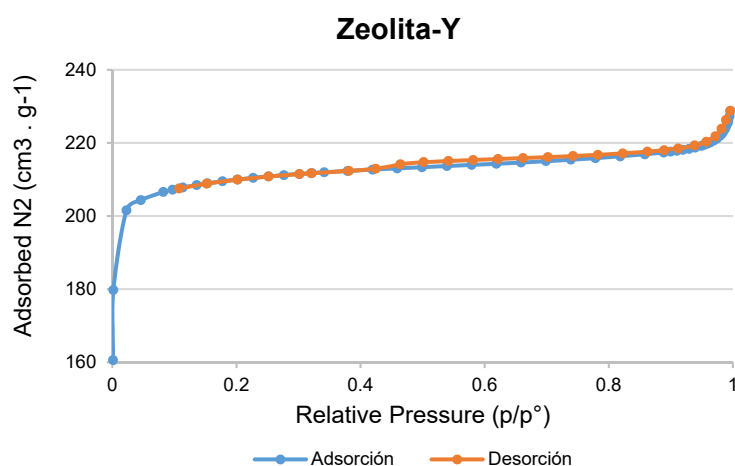
## CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización del catalizador Pd/Zeolita-Y-La

En esta sección se presentan las diferentes técnicas empleadas para conocer la composición, así como el área superficial específica de la Zeolita Y antes y después de la impregnación con Pd y La.

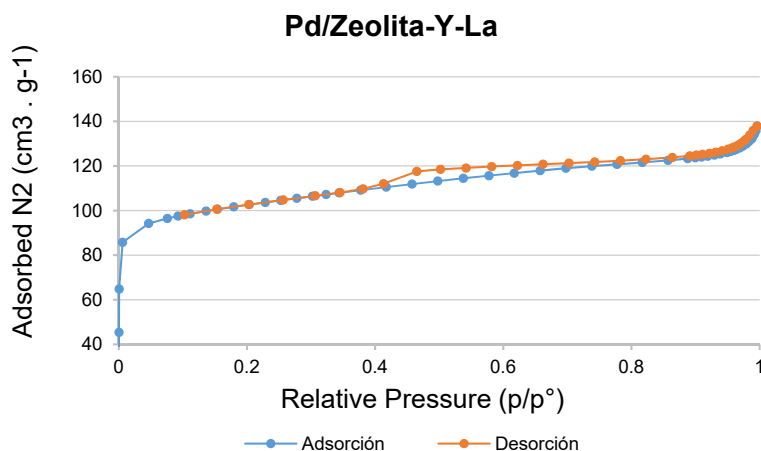
#### 5.1.1 Fisisorción de Nitrógeno

En la Figura 5.1 y 5.2 se puede observar el análisis técnico de adsorción y desorción de gas nitrógeno para poder determinar los valores de área BET, volumen y radio medio de poro, al graficar los valores se crearon las siguientes isothermas:



**Figura 5.1** Isotherma de adsorción de la Zeolita Y.





**Figura 5.2** Isotherma de adsorción del catalizador Pd/Zeolita-Y-La.

De las figuras anteriores, las isothermas de adsorción y desorción corresponden al de tipo I ya que se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y esta se observa en sólidos microporosos.

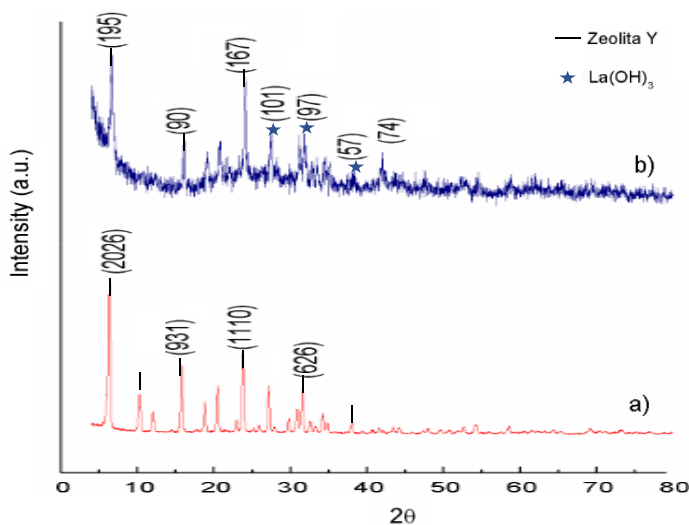
Un resumen de las características superficiales del catalizador se detalla en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1** Características superficiales del catalizador.

Características	Zeolita Y	Pd/Zeolita-Y-La
Surface Area [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	636.27	328.05
Pore diameter [ $\text{\AA}$ ]	65.67	45.97
Pore volumen [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	0.049	0.097

### 5.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 5.3 se presentan los difractogramas de rayos X de la muestra de zeolita Y y el catalizador Pd/Zeolita-Y-La. Para la zeolita Y, la reflexión más intensa se encontró a 6,

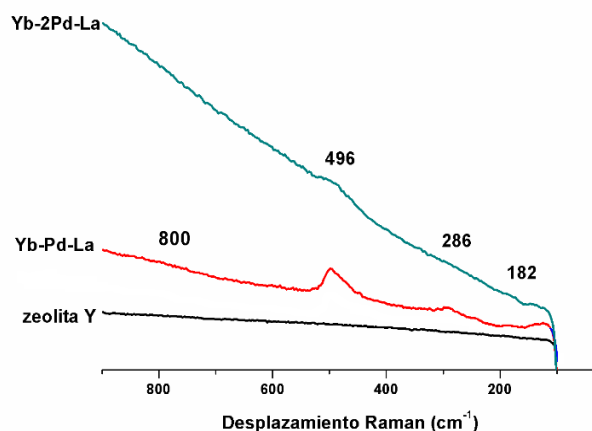


**Figura 5.3** Patrones XRD: a) Zeolita Y y b) catalizador Pd/Zeolita-Y-La.

15 y 23 ° de la escala  $2\theta$  correspondiente al plano (2026), (931) y (1110). Por otro lado, después del tratamiento con Pd y La, disminuyo la intensidad de algunos reflejos, lo que resultó en el pico de difracción a 6 y 24 ° como los más intensos.

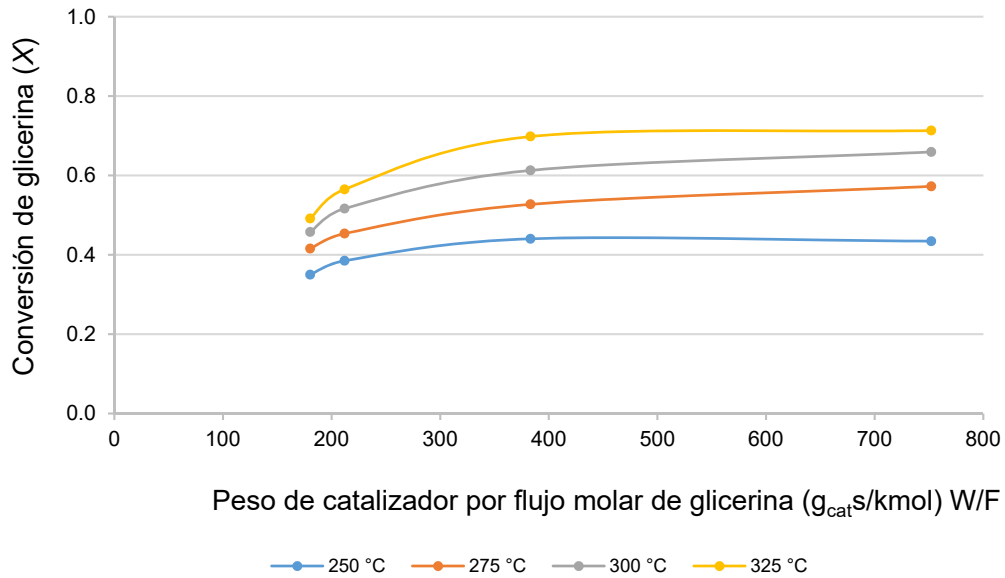
Tal y como reporta Pala y colaboradores en 2017, la zeolita de intercambio iónico exhibió la presencia de hidróxido de lantano ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ) como la fase cristalina secundaria en una proporción menor. La aparición de compuestos La en el patrón XRD indica que además de los iones  $\text{La}^{3+}$  intercambiados para estabilizar la carga negativa del armazón, se deposita una cierta cantidad de La en la superficie de la matriz de zeolita.

### 5.1.3 Espectroscopia Raman



### 5.2 Modelo cinético de la deshidratación de glicerina

La velocidad de reacción basada en la deshidratación de glicerina, ecuación (3.33), se calculó mediante el método diferencial. Por lo que, en la Figura 5.4 se observa el efecto que se obtuvo experimentalmente de la evaluación de la conversión de glicerina y la relación de peso de catalizador por flujo molar de alimentación de glicerina (W/F) a diferentes temperaturas (250, 275, 300 y 325 °C) de reacción. 0.20 g de catalizador.



**Figura 5.4** Efecto de la relación W/F sobre la conversión a diversas temperaturas.

Se observa que hay mayor conversión de glicerina cuando se trabaja a 325 °C que a 250 °C, esto se debe a la termodinámica de la reacción, ya que como se ha reportado en Pala y colaboradores en 2017 la reacción es endotérmica.

Con el fin de determinar la velocidad de reacción se pudo calcular la primera derivada de la ecuación cuadrática correspondiente a partir de la evaluación de la conversión contra la relación W/F.

En la Tabla 5.2, se muestran las ecuaciones que se obtuvieron en relación con la tasa de consumo de glicerina a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de alimentación (5, 10, 15 y 20 %p/p).

**Tabla 5.2** Ecuación de velocidad de reacción a diferentes temperaturas.

T (°C)	Forma de la Ecuación
250	$r_{gl} = -1.6 \times 10^{-6}(W/F) + 0.0009$
275	$r_{gl} = -1.4 \times 10^{-6}(W/F) + 0.0009$
300	$r_{gl} = -2.0 \times 10^{-6}(W/F) + 0.0013$
325	$r_{gl} = -4.0 \times 10^{-6}(W/F) + 0.0019$

La forma de logaritmo de la ecuación (3.19), mostrada en la ecuación (5.1), se utiliza para determinar el orden de reacción (n) y la constante de velocidad de reacción ( $k_A$ ).

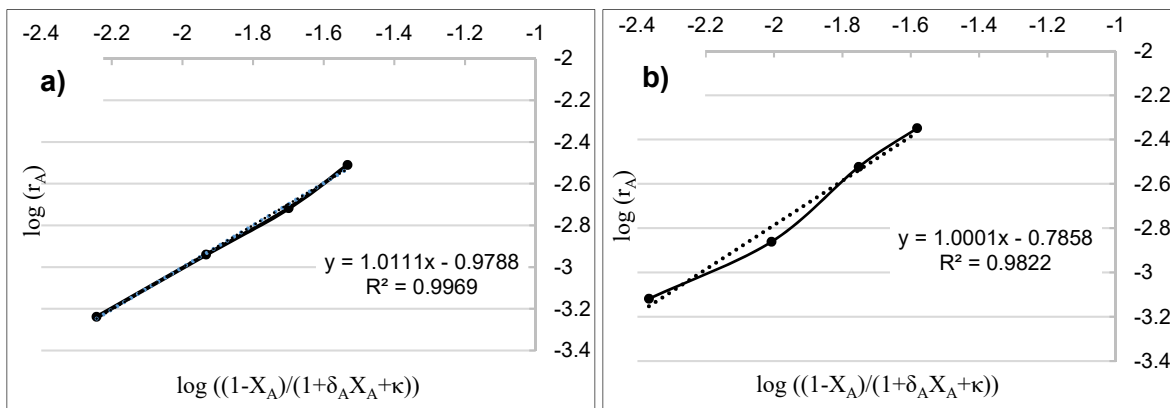
$$\log(-r_A) = \log k_A + n \log C_A \quad (5.1)$$

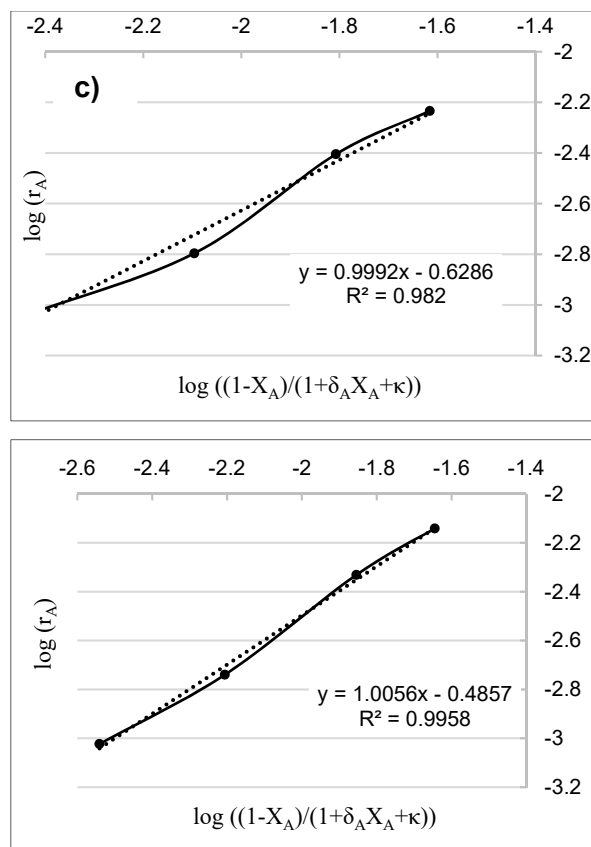
Al sustituir  $C_A$  de la ecuación (3.10) por la ecuación (3.19), la forma logarítmica final se ilustra mediante la ecuación (5.2):

$$\log(-r_A) = \log k_A + n \log C_T + n \log \left( \frac{1 - X_A}{1 + \delta_A X_A + \kappa} \right) \quad (5.2)$$

La pendiente de la línea recta en el gráfico  $\log(-r_A)$  frente a  $\log((1-X_A)/(1+\delta_A X_A + \kappa))$  proporciona el orden de reacción ( $n$ ), mientras que la constante de velocidad de reacción se puede calcular a partir de la intercepción al eje de las ordenadas.

La Figura 5.5 (a-d) confirma que la deshidratación de glicerina a acroleína usando el catalizador de Pd/Zeolita-Y-La siguió una cinética de primer orden porque todas las pendientes pueden redondearse hasta 1.





**Figura 5.5 (a-d)** Relación lineal entre la velocidad de reacción ( $r_A$ ) y  $\log((1 - X_A)/(1 + \delta_A X_A + \kappa))$  a diferentes temperaturas de reacción: a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C y d) 325 °C.

Las órdenes de reacción ( $n$ ) y las constantes cinéticas ( $k$ ) a diferentes temperaturas se enumeran en la Tabla 5.2.

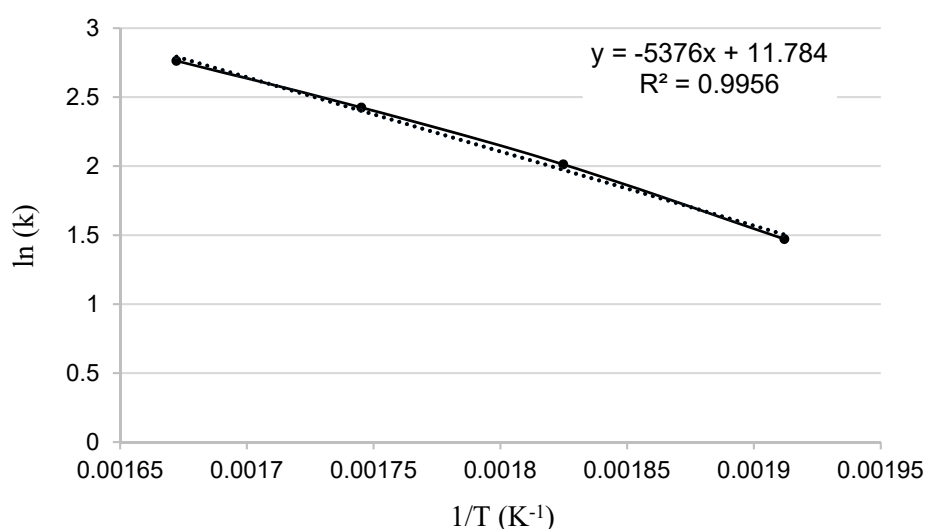
**Tabla 5.3** Ordenes de reacción y constante cinética

Orden de reacción y constante cinética		
T (°C)	n	$k$ ( $s^{-1}$ )
250	1.011	4.358
275	1.000	7.488
300	0.999	11.301
325	1.005	15.847

El último paso que se realizó del estudio cinético fue determinar la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ), basándose en la ecuación de Arrhenius (5.3):

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (5.3)$$

En la Figura 5.6 se representa el  $\ln(k)$  frente a la inversa de la temperatura ( $1/T$ ). Como se mencionó anteriormente, no existe ningún informe en la literatura sobre la energía de activación y el factor pre exponencial para la deshidratación de glicerina a acroleína en fase gaseosa utilizando un catalizador de Pd/Zeolita-Y-La. Sin embargo, los resultados de este estudio que se pueden observar en la Tabla 5.4 se compararon con un estudio disponible por Sabater Prieto en 2007, utilizando otro catalizador.



**Figura 5.6** Grafica de Arrhenius para determinar la energía de activación.

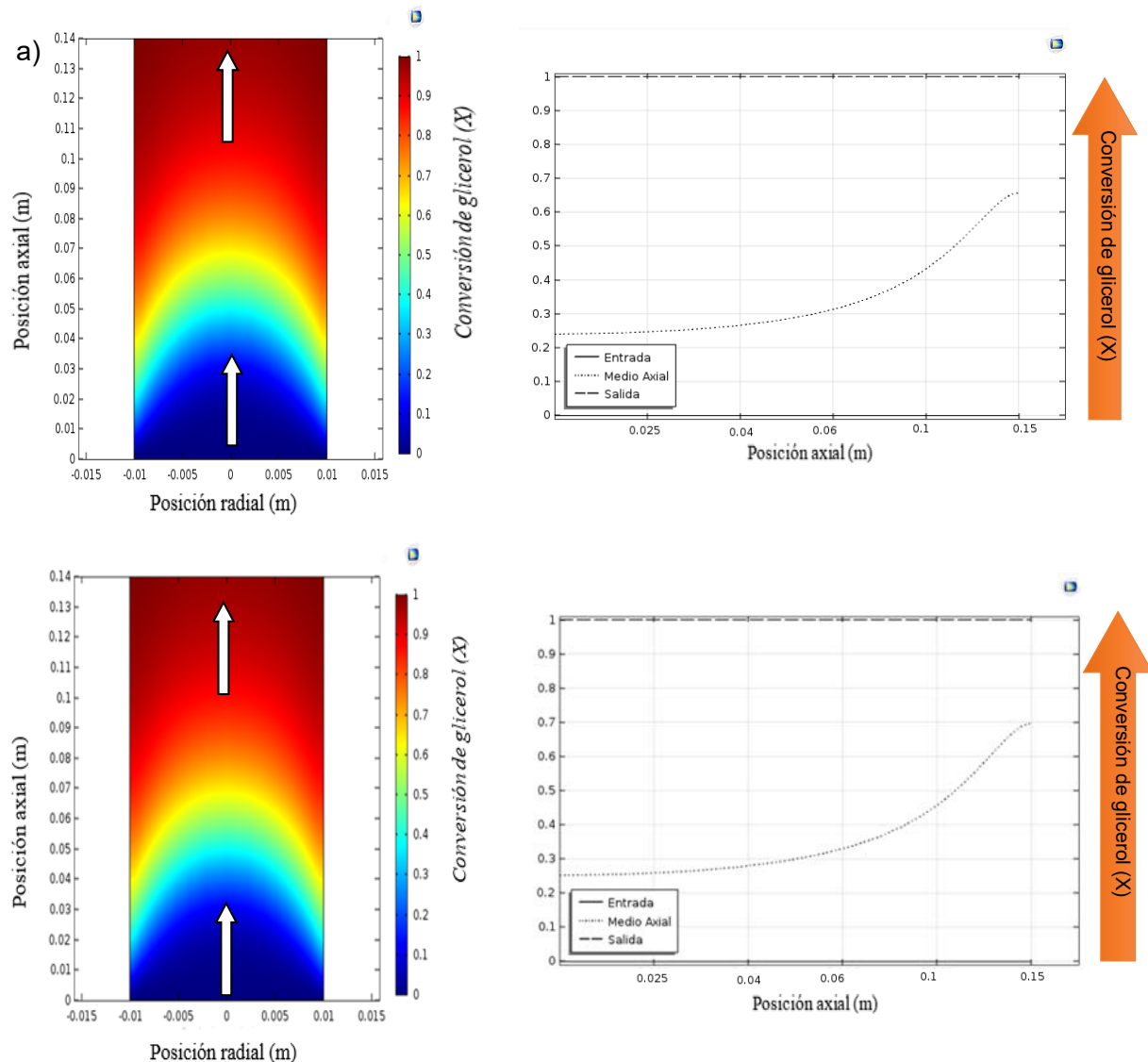
**Tabla 5.4** Energía de Activación y factor de frecuencia.

	Valores de la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre exponencial ( $A$ )	
	Valores obtenidos	Valores reportados por [Sabater, 2007]
$E_a$ (kJ/kmol)	$4.47 \times 10^4$	$2.34 \times 10^5$
$A$ ( $s^{-1}$ )	$1.31 \times 10^5$	$2.32 \times 10^6$

### 5.3

### 5.3 Modelo bidimensional de la deshidratación de glicerina

En la Figura 5.7 (a-b), se pueden observar el resultado de los perfiles de conversión con respecto a la posición radial y axial del reactor. En estas figuras, se muestran que cuando la temperatura es baja se produce poca conversión y viceversa conforme avanza el fluido axialmente a temperaturas más altas existe un aumento en la conversión, por lo que a la mitad del reactor la conversión es casi completa, esto se debe a que el reactor integral es muy pequeño.

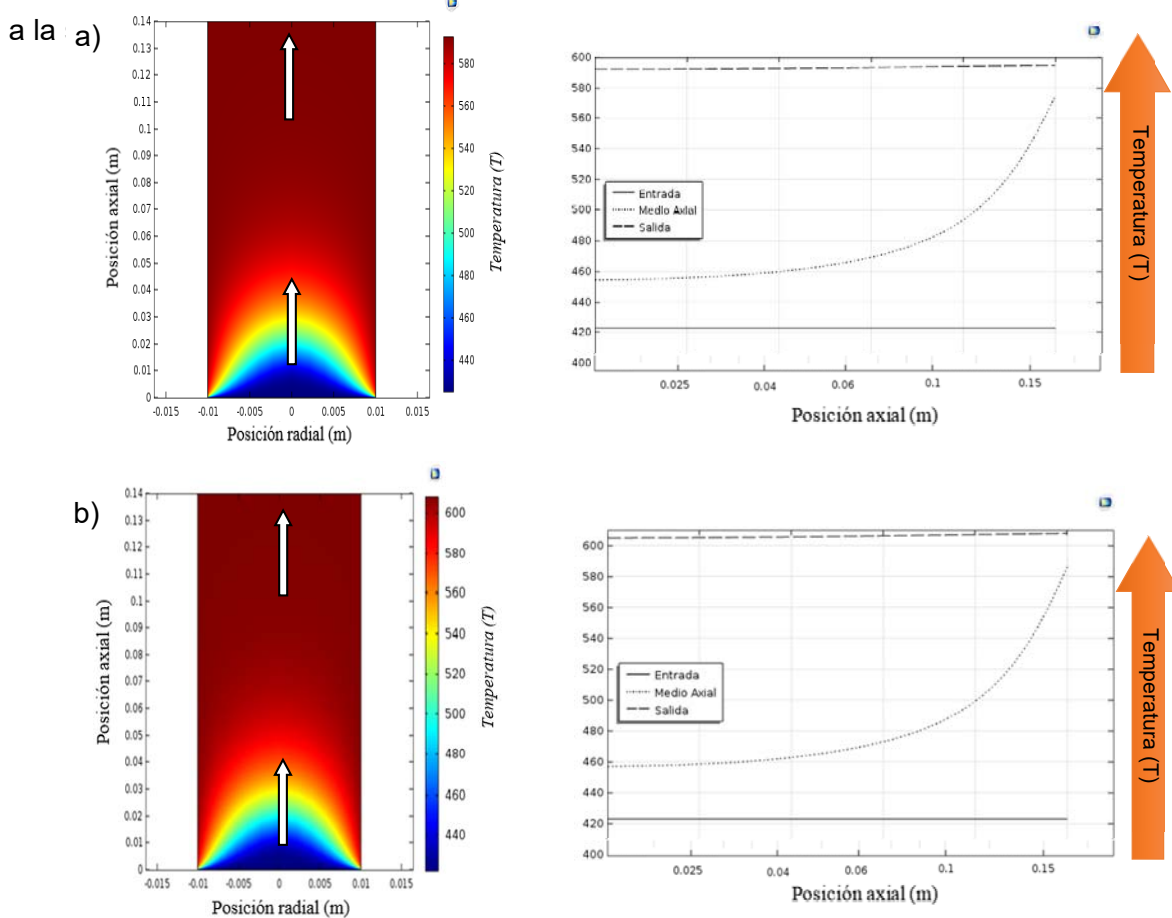


**Figura 5.7 (a-b)** Variación de la conversión respecto a la posición del reactor: a) 300°C y 325°C.

Al observar el gráfico de la conversión contra el eje axial del reactor se alcanza ya una conversión del 67% a temperatura de 300 °C y una conversión del 70% a temperatura de 325 °C a una altura de 10 cm desde la entrada del frente de reactivos. La conversión total se alcanzará cerca de los 13 cm y como podrá también observarse, en relación con el perfil radial las conversiones mayores se observan en los extremos de la tubería del reactor, es decir cerca de donde está la fuente de calor.

Prácticamente en el centro se encuentran zonas donde la conversión es menor y donde posiblemente la formación de acroleína, etanal y metanal no se forman. Por el contrario, es posible que se forma el aldol que se favorece a menores temperaturas.

Como resultados de la simulación en la Figuras 5.8 (a-b), se tienen los perfiles de temperatura con respecto a la posición radial y axial del reactor, como se observa, las temperaturas bajas se ubican en el centro del reactor ya que la reacción de deshidratación de glicerina es endotérmica, cuanto más se desplazan el reactante a lo largo del reactor se observa un aumento de temperatura hasta que se mantiene constante



**Figura 5.8 (a-b)** Variación de la temperatura respecto a la posición del reactor: a) 300°C y b) 325°C.



Al observar el gráfico de la temperatura contra el eje axial del reactor se observan perfiles de temperatura parabólicos en función del radio del reactor. Prácticamente a los 13 cm también se están alcanzando los 320°C (593 K) y 325 °C (598 K) precisamente en la zona donde se alcanza el 100% de conversión.

Aproximadamente a 4 cm del frente de reacción apenas se están alcanzando los 200°C lo que sugiere que en esta parte del reactor apenas se están dando preferentemente las reacciones de formación del aldol y muy poco la formación de la acroleína, metanal y etanal, de acuerdo con el cálculo termodinámico la formación de acroleína requiere mayor temperatura.

#### **5.4 Comparación de los perfiles de conversión y temperatura experimentales y calculados por el modelo**

## **CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES**

La cinética de la deshidratación de glicerina a acroleína en fase gaseosa se determinó sobre un catalizador de Pd/Zeolita-Y-La a presión ambiente. Se encontró experimentalmente que el orden de reacción es uno y que la velocidad de reacción es una función de la concentración de la glicerina solamente.

Con el estudio cinético se pudieron conocer los parámetros de reacción óptimos tales como temperatura de reacción y concentración de alimentación de glicerina, para realizar la simulación del reactor de lecho fijo en COMSOL, esto con la finalidad de saber cómo es el comportamiento radial y axial de la reacción de deshidratación de glicerina en dicho reactor.

La mayor aportación de este estudio consiste en la determinación experimental de la ecuación de velocidad de reacción y su aplicación a la construcción del modelo de balance de masa y energía para determinar los perfiles de conversión y temperatura, axial y radialmente.

Gracias al modelo se puede predecir que a 13 cm de longitud se puede obtener un 100% de conversión a temperaturas cercanas a los 320°C. El perfil de conversión de la glicerina es parabólico siendo mayor en las paredes del reactor donde se encuentra la fuente de calor ya que es un producto de una reacción endotérmica.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alhanash, A., Kozhevnikova, E., Kozhevnikov, I. (2010). *Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium*. ELSEVIER, 378, 11-18.
- Bondioli, P., Della, L. (2005). *An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel*. European Journal of Lipid Science and Technology, 3 (107), 153-157.
- Castellar, C.G., Angulo, E. R., Cardozo, B. M. (2014). *Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos*. Prospect, 2 (12), 90-104.
- Cecilia, J., Moreno, A., García, C. (2013). *NB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Soportado en SBA-15 para la deshidratación de glicerina a acroleína*, [en línea]. Sevilla: recuperado de: [http://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/handle/10630/5691/Comunicaci%C3%B3n%20SECAT%2713\\_JA%20Cecilia\\_Ramon.pdf?sequence=1](http://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/handle/10630/5691/Comunicaci%C3%B3n%20SECAT%2713_JA%20Cecilia_Ramon.pdf?sequence=1) [Fecha de consulta 22 de junio de 2016].
- Curia M.V. (2010). *Técnicas de caracterización*, [en línea], Universidad Nacional de la Plata de: [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV\\_-\\_T%C3%A9nicas\\_de\\_caracterizaci%C3%B3n.\\_Conceptos\\_generales.pdf?sequence=8](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9nicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8) [Fecha de consulta: 19 de febrero de 2017].
- Csicsery, S. M. (1986). *Catalysis by shape selective zeolites- science and technology*. Pure and Applied Chemistry. 6 (58), 841-856.
- Dalla Costa, B., Peralta, M., Querini, C. (2014). *Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite*. Elsevier, 53-63.
- Digulio, E., Fermanelli, C., Renzini, M. S., Pierella, L. B. (2015). *Obtención de productos de interés industrial a partir de la revalorización de glicerol*. AAIQ, 1-19.
- Douglas, A., Skoog, R., Crouch, F., James, H. (2008). *Principios de análisis instrumental*. EAU, McGraw-Hill.
- Esquivel, M. D. (2011). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícios*. Tesis doctoral. Córdoba, Facultad de Ciencias, Departamento de química orgánica, Universidad de Córdoba.

- García Martínez, D. C., Gómez, G. (2014). *Obtención de 3-metilpiridina a partir de glicerina obteniendo como producto intermedio la acroleína*. Tesis de Licenciatura. México, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco .
- Hernández, S. (2014). *Factibilidad de la oxidación de materia orgánica con clinoptilolita dopada con hierro y peróxido de hidrógeno en un sistema Fenton*. Tesis de Licenciatura. México, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.
- Hill, C. G. (1977). *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. EUA, John Wiley & Sons, Inc.
- Hongseok, P., Yang, Y., Tae, K., Kyung, L., Jayeon, B., Jongheop, Y. (2015). *Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke*. ELSEVIER, 176 (177), 1-10.
- Kim, Y. T., Jung, K. D., Park, E. D. (2010). *Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts*. ELSEVIER, 131, 28-36.
- Lecturer Karim, K. (2016). *The Catalytic Activity of Modified Zeolite Lanthanum on the Catalytic Cracking of Al-Duara Atmospheric Distillation Residue*. Journal of Engineering, 3 (22), 36-48.
- Martínez, I. R. (2016). *Estudio de un reactor de lecho catalítico para la producción de hidrógeno a partir de bioetanol*. Tesis de Maestría. México, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Posgrado en Ingeniería de Procesos, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.
- Moreno, E. (2009)., *Desafios da acidez na catálise em estado sólido*. Química Nova, 2 (32), 538-542.
- Pala, I., Contreras, J.L., Salmones, J., Tapia, C., Zeifert, B., Navarrete, J., García, C. (2017). *Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein over a Catalyst of Pd/LaY Zeolite and Comparison with the Chemical Equilibrium*. Catalysts, 7 (73), 1-29.
- Pico, M. P. (2014). *Aprovechamiento de la glicerina por eterificación*. Tesis Doctoral. Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid.

- Sabater, S. (2007). *Optimization of the dehydration of glycerol to acrolein and a scale up in a pilot plant*. Doctoral thesis. Aachen, Faculty of mathematics and computer science, University Technical of Aachen.
- Sherhan, B. Y. (2011). *The effect of modification techniques on the performance oh zeolite-Y catalysts in hydrocarbon cracking reactions*. Doctoral thesis. Manchester, The University of Manchester.
- Smith, J. (1991). *Chemical Engineering's Kinetics*. EUA, Mc Graw-Hill.
- Talebian, A., Aishah, N. (2015). *Kinetic modeling, thermodynamic, and mass-transfer studies of gas-phase glycerol dehydration to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst*. Industrial y Engineering Chemistry Research, 54, 8113-8121.
- Vila, F. M. (2012). *Catalizadores soportados de cobre activos y selectivos en hidrogenolisis a 1,2 propanodiol*. Tesis Doctoral. Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autonoma de Madrid.
- Walas, S. M. (1991). *Modeling with differential equations in chemical engineering*. EUA, Butterworth-Heinemann.
- Yu, Y., Xiong, G., Li, C., Xiao, F. S. (2001). *Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy*. ELSEVIER, 1 (46), 23-34).